UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

STICKSTOFFGEHALT UND AMMONIAKPRODUCTION

VERSCHIEDENER GASKOHLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT

VON

EUGEN SCHILLING.

MÜNCHEN.
DRUCK VON R. OLDENBOURG.
1887.

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

STICKSTOFFGEHALT UND AMMONIAKPRODUCTION

VERSCHIEDENER GASKOHLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT

VON

EUGEN SCHILLING.

MÜNCHEN.
DRUCK VON R. OLDENBOURG.
1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0063

Einleitung.

Die hohe Bedeutung, welche die Steinkohle in unserem wirthschaftlichen Leben einnimmt, ist allgemein anerkannt. Wenn wir von einem Zeitalter des Dampfes, der Elektricität und des Eisens sprechen, um den Charakter unseres gegenwärtigen industriellen Lebens damit zu kennzeichnen, so wäre es wohl ebenso berechtigt, den Ausdruck »Zeitalter der Steinkohlen« anzuwenden. Sie sind es vor allem, denen die Industrie die Möglichkeit und den Umfang ihrer Existenz verdankt, denn aus der Steinkohle gewinnt sie ihr Lebenselement, die Wärme, und durch Umsetzung der Wärme ihre motorische Kraft. Wärme ist die Grundbedingung für alles industrielle Leben, wie sie ja auch schon von Alters her stets ein Hauptbedürfniss für den gewöhnlichen Lebenshaushalt des Menschen und für die meisten seiner Gewerbe gebildet hat.

Ist für die Verbrennung und Wärmeerzeugung namentlich der Kohlenstoffgehalt der Steinkohle maassgebend, so verdanken wir der gleichzeitigen Anwesenheit von Wasserstoff noch eine weitere werthvolle Eigenschaft der Kohle, welche darin besteht, dass sie bei der trocknen Destillation ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas liefert. Die wasserstoffhaltige Kohle bildet das Rohmaterial für die Leuchtgasindustrie. Die bei der Gasbereitung sich entwickelnden Kohlenwasserstoffverbindungen besitzen die glückliche Eigenschaft, dass sie sich in der Flamme zunächst zersetzen und festen Kohlenstoff ausscheiden, der dann aber sofort unter lebhafter Lichtentwicklung verbrennt, und dessen Verbrennungsproducte mit dem Austritt aus der Flamme in den gasförmigen Zustand zurückkehren.

So liefert uns die unscheinbare Steinkohle in Wärme und Licht die beiden wichtigsten Elemente für unsere mechanische und organische Thätigkeit.

Ein dritter Bestandtheil der Steinkohle ist der Stickstoff. Quantitativ von untergeordneter Bedeutung, fand er früher nur geringe Beachtung, seit einer Reihe von Jahren dagegen hat man seinen Verbindungen, die bei der Destillation der Steinkohle entstehen, grössere Aufmerksamkeit geschenkt.

Im Theer finden wir eine ganze Reihe von basischen stickstoffhaltigen Körpern, welche zwar in ihrer Gesammtheit nur einen sehr untergeordneten Bestandtheil des Theeres bilden, aber trotzdem in einer grossen Mannigfaltigkeit vertreten sind.

So gehört hiezu vor allem das Anilin, sowie eine Reihe von stickstoffhaltigen Basen, welche sich in die Hauptgruppen der Pyridin- und Chinolinbasen theilen lassen. Diese letzteren umfassen wieder ganze Reihen von Derivaten, welche alle im Theer enthalten sind: so gehört zu den Pyridinbasen: das Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin, Corindin, Rubidin, zu den Chinolinbasen: Chinolin, Chinaldin, Lepidin, Acridin und Viridin; das Vorkommen dieser Basen im Theer ist zwar an und für sich von hohem Interesse, ihre Menge ist jedoch so gering, dass der Stickstoffgehalt, welcher durch sie im Theer repräsentirt wird, praktisch von keiner Bedeutung ist.

Im Gaswasser ist der Stickstoff in weniger mannigfaltiger, aber in um so nutzbarerer Form enthalten. In erster Linie ist es das Ammoniak, welches das meiste Interesse in Anspruch nimmt; ausserdem kommt in untergeordneter Weise der Stickstoff in Form von Cyan- und Rhodanverbindungen im Gaswasser vor, welche Verbindungen zur Darstellung von Blutlaugensalz Verwendung finden.

Das Ammoniak, welches aus dem Gaswasser gewonnen, und in der Form von Ammoniak, Salmiak, schwefelsaurem Ammoniak oder anderen Salzen in den Handel gebracht wird, ist es, welches hier speciell ins Auge gefasst werden soll.

Die Wichtigkeit der Gewinnung des Ammoniaks aus dem Stickstoff der Steinkohle ist deshalb eine so hervorragende, weil die Steinkohle quantitativ unter allen Ammoniak liefernden Materialien die erste Stelle einnimmt. Gegenüber der Ammoniakgewinnnng aus Knochen, Thierabfällen, aus gefaultem Harn, aus den Rückständen der Zuckerfabrikation: der sog. Rübenmelasse, oder bei der Borsäuredarstellung ist die Gewinnung aus der Steinkohle bei Weitem die umfangreichste und die wichtigste. Die-

selbe wird als Nebenproduction betrieben, einerseits bei der Leuchtgasbereitung, andererseits bei der Cokebereitung in den sog. Destillationscokereien.

Das Ammoniak findet besonders als schwefelsaures Salz in der Landwirthschaft Anwendung, wo es als künstlicher Dünger den zur Ernährung der Pflanzen nöthigen Stickstoff liefert. Die wirthschaftliche Bedeutung dieses Produktes fällt sofort in die Augen, wenn man die Mengen und den Bedarf betrachtet, welchen dasselbe in der Landwirthschaft repräsentirt. Bunte macht in einem Artikel: die Entwerthung der Ammoniaksalze und die Ursache derselben [1]) darauf aufmerksam, dass im Jahre 1884 von der Gesammtmenge des im deutschen Zollgebiete verbrauchten schwefelsauren Ammoniaks ein Drittel im Inland producirt wurde, während zwei Drittel vom Ausland eingeführt wurden. Und zwar betrug in diesem Jahre die nach officiellen Listen zusammengestellte Einfuhr 35 967 t, während die eigene Production im Lande ungefähr 10 000 t betrug. Das Ammoniak besitzt in seiner Verwendung als Düngematerial einen mächtigen Concurrenten an dem Chilisalpeter, welcher verursacht, dass der Verbrauch an Ammoniaksalzen verhältnissmässig gering ist. Für das Jahr 1884 betrug die aus Chile eingeführte Menge Salpeter 200 000 t, während die gesammte Menge des in Deutschland producirten und importirten schwefelsauren Ammoniaks zusammen nur rund 46 000 t, also weniger als den vierten Theil des importirten Salpeters betrug. Wenn es auch nie gelingen wird, diesen mächtigen Concurrenten aus dem Felde zu schlagen, so muss doch darauf das Bestreben gerichtet sein, den Bedarf an Ammoniaksulfat im eigenen Lande zu produciren und auf eine möglichste Ausnutzung des Stickstoffs in der Steinkohle bedacht zu sein.

Männer, wie Winkler und Märker wiesen gerade damals, als im Jahre 1884 durch den sog. Salpeterkrieg in Chile eine bedeutende Entwerthung und Preiserniedrigung der Ammoniaksalze eintrat, darauf hin, dass die Massengewinnung von Ammoniak aus der Steinkohle, falls billig genug ausführbar, ein Gegenstand von hoher nationalökonomischer Bedeutung sei. Winkler [2]) berechnet, dass bei einer Förderung auf der ganzen Erde von 360 Millionen Tonnen Steinkohlen und einem Stickstoffgehalt derselben von

1) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1885, S. 774.

2) Jahrbuch für Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1884.

$1\,^1/_3\,\%$, die jährlich geförderte Menge Stickstoff 4800 Millionen Kilogramm betrage. Dagegen repräsentire die ganze jährliche Ausfuhr von Salpeter aus Südamerika nur 48 Millionen Kilogramm Stickstoff, also den hundertsten Theil des in den Steinkohlen geförderten Stickstoffs. Wenn es möglich wäre, auch nur den hundertsten Theil des in der Steinkohle geförderten Stickstoffs in der Form von Ammoniak zu gewinnen, so wäre hiermit immerhin schon die Landwirthschaft im Stande der Einfuhr von Salpeter entbehren zu können.

Bei dieser Wichtigkeit der Ammoniakgewinnung aus den Steinkohlen ist man vielfach, und namentlich zunächst in den Cokereien bestrebt gewesen, durch Verbesserungen in der Construction der Oefen auf eine rationelle Gewinnung der Nebenproducte, namentlich also des Ammoniaks hinzuarbeiten. Ebenso erhielt in der Gasindustrie, von der überhaupt die fabrikmässige Darstellung des Ammoniaksulfates aus dem Stickstoff der Steinkohlen ausgegangen war, das Streben nach Verbesserungen in dieser Richtung einen neuen Impuls. Einerseits suchte man nach guten Methoden und Apparaten zur Verarbeitung des ammoniakhaltigen Gaswassers, andererseits richtete man sein Augenmerk auf Mittel und Wege zu einer vollständigeren Gewinnung des in der Steinkohle vorhandenen Stickstoffs in der Form von Ammoniak.

Allerdings haben die Verbesserungen an den Cokeöfen, welche die Ammoniakgewinnung betrafen, nur kurze Zeit einen bedeutenden Aufschwung erlebt, da sich später in Folge der stark gesunkenen Preise für Ammoniaksulfat die Anlagen nicht mehr rentirten, und die Hauptproduction in den Händen einiger weniger Grossproducenten blieb.

Wohl aber gewinnt die Ammoniakdarstellung bei der Gasfabrikation, die ja nach und nach überall zu einer grossartigen Industrie heranwächst, eine immer weitere Verbreitung.

Um nun auf den Gegenstand der vorliegenden Arbeit näher einzugehen, wollen wir zunächst einen Blick auf die wichtigsten Arbeiten werfen, welche sich mit der wissenschaftlichen Seite der Sache, namentlich mit der chemischen Frage über die Ausscheidung des Stickstoffs bei der trocknen Destillation der Steinkohle beschäftigen.

Literatur.

Die eingehenderen Arbeiten über den Stickstoffgehalt der Steinkohlen und dessen Umwandlung in Ammoniak stammen aus der neueren Zeit. Früher begnügte man sich mit einigen allgemeinen Angaben und erst seitdem die praktische Ammoniakgewinnung grössere Bedeutung erlangt hat, beschäftigt sich auch die Wissenschaft specieller mit den einschlägigen Fragen.

In den Handbüchern ist meist nur eine summarische Angabe über den Stickstoffgehalt der Kohlen enthalten [1]); diese Angaben schwanken innerhalb der verhältnissmässig weiten Grenzen von 0,5 bis 3 % des Gewichtes der Steinkohle. R. v. Wagner [2]) gibt den Stickstoffgehalt der Kohlen zu 0,75 % der lufttrocknen Kohle an. A. W. Hofmann [3]) schreibt in einem Berichte: »Die Menge des Stickstoffs in der Steinkohle ist sehr gering, sie variirt von einer geringen Spur bis etwas über 2 %, aber überschreitet im Mittel wahrscheinlich nie 0,75 %.« In den umfassenden Werken über Steinkohlen [4]) findet man Analysen von vielen deutschen und ausländischen Kohlensorten, welche den Stickstoff einzeln oder vereint mit dem Sauerstoff aufführen. Die preussischen Steinkohlen, sowie englische und schottische Kohlen sind in dieser Richtung öfters untersucht und weisen einen Stickstoffgehalt auf, welcher in den Grenzen von kleinen Spuren bis zu 2,85 % des Gewichtes der Kohle sich bewegt. Da es sich aber in diesen Arbeiten wesentlich um die Kohlen als Brennstoff und Rohmaterial zur Leuchtgasbereitung handelt, so finden wir ausser den Zahlen der Analysen fast keine weiteren Notizen über den Stickstoff, vor allem Nichts, was auf die Bildung oder Gewinnung von Ammoniak Bezug hätte.

---

1) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung 1873, S. 35.

2) R. v. Wagner, Handbuch der chem. Technologie 1881, S. 365.

3) A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863.

4) Geinitz, Fleck, Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands etc. 1865. — Playfair und Sir Henry de la Beche »Mechanics Magazine« 1848. — Marsilly, comptes rend., Mai 1858 Nr. 19. — Grundmann, Untersuchungen der Steinkohlen Oberschlesiens.

Die neueren Studien, welche tiefer in die Sache eindringen, hängen wesentlich mit den Bemühungen zusammen, die darauf gerichtet waren, aus den bei den Cokereien auftretenden Nebenproducten das Ammoniak zu gewinnen.

Es mögen hier zunächst die deutschen Arbeiten erwähnt werden.

Schon im Jahre 1863 hatte A. W. Hofmann darauf aufmerksam gemacht, dass die Steinkohle bei der trocknen Destillation nur ein Drittel ihres Stickstoffgehaltes abgebe, und dass der Rest in der Coke zurückbleiben müsse. Es bestätigten dies auch die Erfahrungen, die man in der Praxis bis dahin schon wiederholt gemacht hatte, dass die Ausbeute an Ammoniak hinter der nach dem Stickstoffgehalt der Kohle zu erwartenden zurücksteht.

Man wusste ferner, dass es nicht bloss das Ammoniak war, welches den Stickstoff der Kohlen enthielt, sondern dass der Stickstoff ausser in der Form von Ammoniak auch einestheils in den Basen im Theer abgeschieden, anderntheils in der Form von Cyanverbindungen im Gaswasser wiedergefunden, und endlich auch als freier Stickstoff im Gas mitgeführt wird. Dies führte zunächst zu Untersuchungen darüber, ob und welcher Stickstoff in der Coke zurückgehalten sein möchte. Hatte man denselben bestimmt, so ergab sich daraus von selbst als Differenz die Summe des bei der Destillation in den verschiedenen Verbindungen verflüchtigten Stickstoffs.

Der Stickstoffbestimmung in der Coke wendete Winkler[1]) sein Augenmerk zu. Im Jahre 1883 wurde ein auf der Cokereianlage zu Deuben in Betrieb befindlicher Ofen mit einer gewogenen Menge von Kohlen, deren Stickstoffgehalt bestimmt war beschickt, und die resultirende Coke ebenfalls gewogen und zu Freiberg im Laboratorium untersucht. Es stellte sich hiebei heraus, dass von der gesammten Stickstoffmenge, welche sich in der Kohle befand, 28,7 % in der Coke wiedergefunden wurden, so dass sich 71,3 % als verflüchtigt ergaben.

Obwohl Winkler an dieses Resultat die Folgerung knüpfte, dass man sich nicht der Hoffnung hingeben solle, jemals den gesammten Stickstoffgehalt der Steinkohle auf dem Wege der

---

1) Winkler, zur Frage der Ammoniakgewinnung aus den Gasen der Cokeöfen. Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1884.

trocknen Destillation in Ammoniak überführen zu können, so erkannte er doch die grosse Bedeutung der Gewinnung des Ammoniaks aus den Steinkohlen in höchstem Maasse an, und unterliess es nicht, sowohl für die praktische, als besonders für die weitere experimentelle Verfolgung der Frage Anregungen zu geben.

Mit diesem vereinzelten Versuche Winklers war die Frage über die Mengen des in der Coke zurückbleibenden Stickstoffs wohl Gegenstand der Untersuchung geworden, aber noch keineswegs erschöpft. Im Allgemeinen darf man annehmen, dass die Schwankungen im Stickstoff, die schon in den Analysen der Kohlen in so hohem Maasse auftreten, noch bedeutender in der Coke sich zeigen müssen, denn es kommen hier noch die Ungenauigkeiten hinzu, welche durch die Schwierigkeit der Stickstoffbestimmung in der Coke bedingt sind. Es darf aus diesem Grunde auf einzelne Versuche kein zu grosser Werth gelegt werden, da auch schon die Verhältnisse, unter denen diese Versuche angestellt werden, mehr oder weniger Einfluss auf die Resultate ausüben. Wenn Winkler hier ein Zahlenverhältniss für Coke angibt, die aus einem Cokeofen erhalten worden sind, so darf dieses Verhältniss nicht auch für Coke angenommen werden, die unter anderen Bedingungen erhalten wurden.

Einen interessanten Beleg hierfür gibt ein Versuch von Watson Smith [1]). In einem Cokeofen nach dem System Simon Carvès wurden 80 Ctr. Kohlen 40 Stunden lang erhitzt. Die resultirende Coke ergab einen Stickstoffgehalt von 0,384 % der Kohle; andererseits ergaben 2 bis 3 Ctr. derselben Kohle, welche in einer Gasretorte 6 Stunden lang erhitzt worden waren, 1,375 % Stickstoff. Der Stickstoffgehalt der Coke aus dem Cokeofen betrug also weniger als den dritten Theil des Stickstoffgehaltes der Gascoke. Man sieht hieraus, dass bei Einwirkung lang andauernder Hitze, wie dies bei den Cokeöfen der Fall ist, etwa 3½ mal soviel Stickstoff aus der Kohle verflüchtigt wurde, als bei der kurzen Einwirkung einer hohen Temperatur in den Gasretorten.

Ein ganz wesentlicher Fortschritt in der Behandlung der experimentellen Untersuchungen lag darin, dass man darauf überging, Versuche unter gleichen Bedingungen anzustellen, deren Resultate sich mit einander vergleichen liessen.

1) W. Smith, Vergleich des Stickstoffs in verschiedenen Cokesorten. Journ. of chem. society 1884, Bd. 45.

Von diesem Gesichtspunkte ging Knublauch[1]) aus, wenn er bei seiner Untersuchung der westfälischen Kohle verschiedene Proben aus dem Ruhrbecken unter ganz gleichen Bedingungen behandelte.

Die folgenden Versuche sind alle im kleinen Maassstabe im Laboratorium ausgeführt.

Die erste Aufgabe, welche Knublauch sich stellte, bestand darin, den Stickstoff zu bestimmen, welcher einerseits in der Kohle und andererseits in der Coke sich vorfand. Drei westfälische Kohlenproben wurden im Verbrennungsrohr vergast und der Stickstoffgehalt der verwendeten Kohle, sowie der resultirenden völlig ausgegasten Coke bestimmt.

Es wurden in den drei Fällen das ziemlich übereinstimmende Resultat erhalten, dass 31 bis 36 % Stickstoff in der Coke zurückbleiben, während nach Hofmann's früherer Angabe die Coke noch $^2/_3$ des Stickstoffs der Kohle enthalten sollte.

Der verflüchtigte Stickstoff geht nun theils in Ammoniak über, theils in Verbindungen, die sich im Theer vorfinden, und endlich ins Gas, und es ergibt sich die weitere Aufgabe, nachzuweisen, in welchen Verhältnissen diese Vertheilung stattfindet.

Nach den Versuchen, die Knublauch in dieser Richtung angestellt hat, ergab sich, dass nicht mehr, als höchstens bis zu 14 % des gesammten Stickstoffs als Ammoniak wiedergewonnen wurden. »Der Ammoniakstickstoff, bemerkt Knublauch, schwankt nicht unbedeutend bei derselben Gattung, aber noch viel bedeutender bei verschiedenen Kohlenarten«. Die 5 Versuche, die er mit den westfälischen Kohlen angestellt hat, ergaben folgende Zahlen:

I. Westfälische Kohlen.

No.	Stickstoff der Kohlen %	bei der Destillation geben 100 g Kohle		vom N-Gehalt als NH_3 gewonnnen %
		NH_3 %	N %	
1	1,612	0,268	0,221	13,7
2	1,555	0,203	0,167	10,8
3	1,479	0,201	0,166	11,2
4	1,466	0,190	0,157	10,7
5	1,215	0,181	0,149	12,3

1) Knublauch, über Gasreinigung und Ammoniakgewinnung, Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1883, S. 440.

Bei den westfälischen Kohlen gehen also mindestens 86% des Stickstoffs in der Kohle für die Ammoniakgewinnung vollständig verloren, und nur 14% höchstens werden gewonnen.

Bei den englischen Kohlenproben gestalteten sich die Verhältnisse etwas anders. Sie ergaben:

II. Englische Kohlen.

No.	Stickstoff der Kohlen %	bei der Destillation geben 100 g Kohle		vom N-Gehalt als NH_3 gewonnen %
		NH_3 %	N %	
1	1,102	0,326	0,268	24,34
2	1,443	0,165	0,136	9,39

Wenn auch dieses Resultat nicht besonders glänzende Hoffnungen für eine reiche Ammoniakgewinnung aus den Steinkohlen in Aussicht stellte, so durfte man deswegen doch nicht den Muth verlieren, selbst diese kleinen Mengen praktisch erschöpfend zu verwerthen, da sich bei den grossen Mengen der verarbeiteten Steinkohlen dieselben zu nicht unbedeutenden Quantitäten anhäufen. Berechnet man diese 14%, welche von dem gesammten Stickstoff der Kohle als Ammoniak gewonnen werden auf schwefelsaures Ammoniak, so ergibt sich, dass aus 1000 kg Kohlen rund 10 kg Sulfat gewonnen werden können. Im Jahre 1885 wurden in Deutschland 73½ Millionen Tonnen Steinkohlen gefördert, welche nach obigen Annahmen einen Betrag von 735000 t Sulfat repräsentiren.

Es war nun weiter interessant zu untersuchen, in welcher Form der verlorene Rest von 86% des Gesammtstickstoffs auftritt, und welche Mengen davon speciell in Theer und Gaswasser bleiben. Auch hierauf lenkte Knublauch sein Augenmerk.

Da diese Untersuchungen nur mit grösseren Mengen ausgeführt werden konnten, als sie bei der Destillation im Verbrennungsrohre erhalten werden, so entnahm Knublauch die Objecte dem Grossbetrieb der Kölner Gasanstalt. Wir werden deshalb die hiebei erhaltenen Zahlen nicht direct mit den früheren Resultaten, welche im Laboratorium erhalten wurden, vergleichen dürfen, sondern dieselben nur benutzen, um ein ungefähres Bild von dem Verbleib des Stickstoffrestes zu geben.

Die Bestimmung des flüchtigen Stickstoffs, welcher nicht in der Form von Ammoniak auftrat, geschah folgendermaassen. Der Stickstoff, welcher in die Theerbasen übergeht, konnte durch eine Stickstoffbestimmung im Theer ermittelt werden. Derjenige Stickstoff, welcher nicht in der Form von Ammoniak im Gase fortgeführt wird, bleibt entweder als elementarer Stickstoff im Gase, oder er tritt in Gestalt von Cyanverbindungen auf. Diese letzteren entweichen mit dem Gase, und werden entweder mit der Condensationsflüssigkeit abgeschieden, oder sie gelangen bis zur Reinigung, wo sie von der Eisenoxydhaltigen Reinigungsmasse zurückgehalten und in Ferrocyanverbindungen übergeführt werden. Diese nun bestimmte Knublauch und fand, dass ca. 24 % der Masse aus Ferrocyanverbindungen bestand. Berechnet man dies auf das Gewicht des Ausgangsmaterials, der Kohle, so beträgt dies ca. 0,028% derselben. Bezieht man ferner diese Resultate auf die gemeinschaftliche Basis, den Stickstoff der Kohle, so ergibt sich folgende Vertheilung desselben:

Von 100 Theilen Stickstoff in der Kohle wurden gefunden:

In der Coke	31 bis 36 %
Als Ammoniak	10 „ 14 %
Als Ferrocyan	1,5 „ 2 %
Als Stickstoff im Theer . .	1,0 „ 1,3 %

Es sind also nur bis zu 53,3 % des Stickstoffs wiedergefunden worden, so dass man annehmen muss, dass beinahe die Hälfte des überhaupt vorhandenen Stickstoffs als solcher im Gas auftritt und darin bleibt.

Mit diesen Untersuchungen Knublauch's war ein weiterer Schritt vorwärts gethan. Man erfuhr durch experimentelle Zahlenangaben, in welchem Maasse sich der Stickstoff der Kohlen an der Ammoniakbildung betheiligt, und inwieweit er in anderen Producten auftritt. Die unbestimmten Erfahrungen der Praxis hatten sich in bestimmten Zahlen ausgedrückt.

Neben diesen Arbeiten, welche sich lediglich auf deutsche Kohlen beziehen, wurden auch mit ausländischen, speciell mit englischen Kohlen Versuche angestellt, welche zeitlich den deutschen vorausgingen, und durch ihre gründliche und eingehende Behandlung sogar in vielen Punkten den eben besprochenen Arbeiten zur Anregung und zur Grundlage dienten. Wenn sich die dort angestellten Versuche auch nur auf englische Verhältnisse und

englische Kohlensorten beziehen, so besitzen wir an ihnen doch ein höchst schätzbares Material, das auch Fragen von allgemeiner Wichtigkeit erörtert.

Es sind hier in erster Linie die Arbeiten von W. Foster[1]) zu erwähnen. Foster wies besonders durch die Sorgfalt, die er auf die Prüfung der Methoden der Stickstoffbestimmung in Kohle und Coke verwandte, auf die Schwierigkeiten hin, die mit diesen Untersuchungen verbunden sind. Mit derselben Genauigkeit und Vorsicht sind auch die Versuche ausgeführt, welche sich auf die Bestimmungen der entwickelten Ammoniakmengen beziehen. Zugleich brachten die Versuche eine Reihe von neuen Gesichtspunkten, welche sich auf den Verlauf der Ammoniakentwicklung, sowie auf Betrachtungen beziehen, über eine Vermehrung der Ausbeute an Ammoniak, resp. eine Gewinnung des in der Coke zurückbleibenden Stickstoffs. Soweit die Untersuchungen den Stickstoffgehalt von Kohle und Coke und die Ausbeute an Ammoniak berühren, geben sie einerseits über die Aenderungen Aufschluss, denen der Stickstoffgehalt in Kohlen verschiedener Länder unterworfen ist, andererseits liefern sie auch eine erwünschte Controle für die aus früheren Versuchen erhaltenen Zahlen. Foster macht besonders darauf aufmerksam, dass bei den Stickstoffbestimmungen, namentlich in der Coke, die verschiedenen Methoden nicht ganz genau übereinstimmende Resultate liefern, da gerade Kohle und Coke durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit die Bestimmung sehr erschweren. Es ist dies ein Hinweis, dass ältere Stickstoffbestimmungen in Kohle und Coke mit Vorsicht aufzunehmen sind. Foster fand in 5 englischen Kohlenproben folgende Werthe.

No.	Stickstoff der Kohlen %	Stickstoff der Coke in % der Kohle	Stickstoff der Coke in % des gesammten N	vom N-Gehalt als NH_3 gewonnen %
1	1,75	1,10	62,8	11,1
2	1,73	0,84	48,7	14,5
3	1,67	1,10	65,9	12,5
4	1,66	0,88	52,7	11,6
5	1,28	0,66	51,6	17,8

1) W. Foster, Verhalten des Stickstoffes der Kohle bei der Destillation etc. Journ. of gas lighting 1882, p. 1081. — W. Foster, Experiments on the composition and destructive destillation of coal; Vortrag, gehalten vor der Institution of civil Engenieers 1. April 1884, London.

Der Stickstoffgehalt der englischen Kohlen schwankt also zwischen 1,28 und 1,75 %, ist aber im Durchschnitt höher als der Gehalt der von Knublauch untersuchten westfälischen, welche 1,7 nie erreichen. Eine ganz auffallende Verschiedenheit zeigt der Stickstoffgehalt der Cokesorten von den früheren Resultaten.

Derselbe steigt hier bis zu 66 % des Gesammtstickstoffs, kommt also im Grossen und Ganzen wieder auf das Hofmann'sche Verhältniss zurück, während Knublauch 31 bis 36 % angibt. Hiernach würden entweder die untersuchten westfälischen und englischen Kohlen in dem Stickstoff der aus ihnen resultirenden Coke Differenzen bis zu 100 % aufweisen, oder es ist anzunehmen, dass Knublauch's Stickstoffbestimmungen in der Coke nicht allen vorhandenen Stickstoff bestimmt haben. Dagegen stimmen die Mengen des gewonnenen Ammoniaks gut überein. Der Ammoniakstickstoff übersteigt auch nach Foster nicht den Betrag von 17,8 % des Gesammtstickstoffs.

Besondere Beachtung schenkt Foster dem Stickstoff, welcher als Cyan entweicht. Er bestimmt letzteres auf folgende Weise: Das Gas, welches eine Säurevorlage passiren musste, und dort sein Ammoniak verlor, wurde abermals durch eine zweite Verbrennungsröhre geführt, welche mit Kalkhydrat gefüllt war. Durch starkes Erhitzen wurde hier das Cyan zersetzt, und das gebildete Ammoniak abermals in Säure aufgefangen und bestimmt. Der Betrag an Cyanstickstoff ist in den meisten Fällen nur 0,4 % des Gesammtstickstoffs der Kohle und steigt in einem Falle bis 1,5 %. Dieser Theil des Stickstoffs ist also von Foster wesentlich geringer gefunden worden, als der von Knublauch aus dem Ferrocyangehalt der Reinigungsmasse ermittelte. Für eine Kohle, die »Durham-Kohle« gibt Foster eine vollständige Zusammenstellung über die Vertheilung des Stickstoffs:

Stickstoff als Ammoniak entwickelt . .	0,251 %	der	Kohle
„ als Cyan entwickelt	0,027 %	„	„
„ in der Coke	0,842 %	„	„
„ als Rest, unbestimmt . . .	0,610 %	„	„
Stickstoff in der Kohle	1,730 %	„	„

oder von 100 Theilen Stickstoff der Kohle sind:

als Ammoniak entwickelt . . .	14,50 %
als Cyan entwickelt	1,56 %
als Stickstoff in der Coke . . .	48,68 %
Rest, unbestimmt	35,26 %
	100,00 %

Die Durhamkohle zeigt von allen untersuchten englischen Kohlen den niedrigsten Stickstoffgehalt in der Coke, aber selbst hier beträgt er noch nahezu die Hälfte des gesammten Stickstoffs der Kohle. Die in Ammoniak übergeführte Menge beträgt 14,5%, dasselbe Verhältniss, welches auch Knublauch für die westfälischen Kohlen gefunden hatte. Die als Cyan auftretende Menge ist sehr gering, und wie erwähnt in den meisten Fällen nur 0,4 % des Gesammtstickstoffs. Etwa ein Drittel des Stickstoffs der Kohle ist nicht näher nachgewiesen und bleibt als solcher im Gas.

Schon von der Zeit an, wo Forster's erste Versuche im Jahre 1882 erschienen waren, welche obiges Resultat bekannt machten, beschäftigte man sich vielfach mit der Frage, ob man etwa durch Einleiten von Dampf in die glühende Kohlenschichte resp. Cokeschichte den Dampf einerseits zersetzen, den Stickstoff andererseits frei machen, und so Stickstoff und Wasserstoff beide in statu nascendi zu Ammoniak vereinigen könne. Besonders für die Cokereien war dieses Problem von hohem Interesse. Eine Mehrausbeute an Ammoniak versprach bei den grossen Mengen, die hier in Betracht kommen, grofse Vortheile, und auch das durch die Zersetzung des Dampfes entstehende Wassergas konnte vielleicht hiebei gewonnen werden. Darauf bezügliche Verfahren wurden patentirt von Tervet[1]) und Beilby[2]) u. A., und Resultate hierüber durch Versuche constatirt. Da wir hier jedoch der Frage der praktischen Anwendbarkeit dieses Verfahrens ferne bleiben, und nur die Einwirkung des Wasserdampfes auf die Coke und ihren Stickstoff betrachten wollen, kehren wir zu den Versuchen von Foster zurück.

Die Coke wurde von Foster im eisernen Rohr erhitzt, und Dampf durchgeleitet, während die entstehenden Ammoniakmengen

1) Tervet, Journ. of the society of chem. Industrie 1883 p. 445.
2) Beilby, ebenda 1884 p. 216.

periodenweise bestimmt wurden. Es ergab sich hierbei eine weitere Gewinnung von Ammoniak, welche nach 4½ stündigem Erhitzen folgende Mengen lieferte: Vom Gesammtstickstoff der Coke wurden noch 15,6% als Ammoniak gewonnen, also da die ursprüngliche Ausbeute aus der Kohle 14,5% betragen hatte, mehr als verdoppelt. Die Coke verlor jedoch hiebei 14% an Gewicht. Eine Fortsetzung dieses Versuches ergab noch weiter aus 100 Theilen Stickstoff der Coke:

Stickstoff als Ammoniak	61,6 %
„ in der zurückgebliebenen Coke .	35,0 %
„ als Rest, unbestimmt	3,4 %
	100,0 %

Hiebei ist zu beachten, dass die Coke 42% ihres Gewichtes verloren hatte. Man sieht, dass man mittels Dampfes noch viel von dem Stickstoff der Coke als Ammoniak gewinnen kann, dass dieser Gewinn aber auf Kosten der Coke geschieht, welche den letzten Rest von Stickstoff nicht abgibt, ohne dabei eine eingreifende Zersetzung zu erleiden. Die Praxis wird hier die Grenze ziehen müssen, inwieweit der Stickstoff aus der Coke noch vortheilhaft mit Dampf gewonnen werden kann.

Eine Erklärung für die Verschiedenheit in den Ammoniakmengen, welche aus verschiedenen Kohlensorten gewonnen werden, sucht Foster in zweierlei Ursachen. Die eine hievon ist nach seiner Ansicht, dass die grössere Ammoniakausbeute einer Kohle im Zusammenhang stehe mit der grösseren Menge der flüchtigen Producte, welche diese überhaupt liefert. Diese Ansicht habe bei der Kohlenprobe Nr. 1, welche Foster untersuchte, ihre Bestätigung gefunden, während jedoch auch andere Kohlen fast ebensogute Ammonikausbeute gaben, obwohl sie weniger flüchtige Substanzen bei der Destillation lieferten.

Eine andere Ursache sucht Foster darin, dass der Stickstoff, wenn er mit dem Kohlenstoff in fester Verbindung steht, gegen chemische Einwirkungen sehr resistent sei, und nur durch hohe Temperaturen frei gemacht werden könne. Dem Einflusse der Temperatur ist bei der Bildung von Ammoniak nach Foster's Ansicht eine grosse Bedeutung zuzuschreiben. Foster hat auch hierüber Versuche angestellt, ist aber zu keinem Schlusse gekommen.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur ist bereits bekannt, dass einerseits eine gewisse Höhe derselben notwendig ist, um die Bildung

von Ammoniak zu bewerkstelligen, indem sie die Abspaltung des Stickstoffs aus flüchtigen, bei der Destillation auftretenden Basen in der Form von Ammoniak bewirkt, man weiss aber andererseits auch, dass eine zu hohe Temperatur das bereits gebildete Ammoniak in seine Componenten zerlegt.

Ueber die Zersetzung des Ammoniaks bei höherer Temperatur haben namentlich die Versuche von Ramsay & Young [1]) Klarheit verschafft. Sie betonten, dass ausser dem Einflusse der Wärme auch namentlich die Beschaffenheit des glühenden Materials, durch welches das Ammoniak geleitet wird, maassgebend sei für die Menge des zersetzten Ammoniaks. Die Resultate dieser Versuche lassen sich kurz in folgende Hauptpunkte zusammenfassen:

»Die Temperatur, bei welcher Ammoniak sich zu zersetzen beginnt, ist unter gewöhnlichen Verhältnissen etwas über 500° C.

Die zersetzte Menge hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der das Ammoniak das glühende Rohr passirt.

Die Natur und die Grösse der Oberfläche haben einen wesentlichen Einfluss.

Trockenes Ammoniakgas wird in eisernen Röhren völlig zersetzt.

Aus Stickstoff und Wasserstoff bilden sich nur Spuren von Ammoniak bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder durch den elektrischen Funken.«

Diese Untersuchungen wurden mit reinem, concentrirtem Ammoniakgas, und unabhängig von der Frage der Ammoniakgewinnung aus den Steinkohlen gemacht. Da bei der Gewinnung aus den Steinkohlen das Ammoniak im Verein mit allen übrigen Producten, und wie man annehmen kann, in ungefähr hundertfacher Verdünnung auftritt, so kann man mit Recht behaupten, dass in diesem Falle die Zersetzung des bereits gebildeten Ammoniaks, auch wenn die Temperatur die erforderliche Höhe erreicht hat, eine sehr geringe Rolle spielt. Der Einfluss der Temperatur wird sich vielmehr dann geltend machen, wenn es sich um die Bildung des Ammoniaks handelt. Es ist anzunehmen, dass dieselbe in der Weise vor sich geht, dass die stickstoffhaltigen organischen Basen, welche bei der Destillation verflüchtigt werden, durch den Einfluss hoher Temperaturen in einfachere Verbindungen

1) Ramsay & Young, Journ. of chemic society 1884 vol. 45.

zerlegt werden, indem Stickstoff in der Form von Ammoniak abgespalten wird.

Speziell mit den Einflüssen der Temperatur, sowie auch mit der Frage über den Stickstoff der Steinkohlen im Allgemeinen beschäftigt sich eine französische Arbeit von Guéguen et Parent [1]).

Diese Arbeit scheint jedoch den in den einzelnen Kapiteln angekündigten Versprechungen nicht völlig gerecht zu werden. Zunächst sind über die Frage des Stickstoffgehaltes französischer Kohlen- und Cokesorten nur spärliche Angaben gemacht, ein Punkt, der gerade als Vervollständigung der englischen und deutschen Arbeiten von grossem Interesse gewesen wäre. Die Daten über den Stickstoffgehalt der Kohlen sind grösstentheils aus den Werken von Marsilly entnommen und keiner Controle betreffs ihrer Richtigkeit unterzogen. Die wenigen Versuche über den Stickstoffgehalt der Coke weisen grosse Differenzen auf, welche von den Autoren dadurch erklärt werden, dass die Stickstoffmengen mit dem Grade der Entgasung variiren, und auch mit der Natur der Kohle zu wechseln scheinen, eine Erklärung, welche in dieser Allgemeinheit wohl selbstverständlich ist. Vorwiegend beschäftigt sich die Arbeit in Rücksicht auf ein genommenes Patent mit der Einwirkung des Wasserdampfes bei der Destillation der Steinkohlen. Die Autoren schreiben der Einwirkung eines Zusatzes von Natronkalk oder anderer wasserabgebender Salze einen wesentlichen Einfluss zu, und kommen zu dem Schlusse, »dass die aus den Kohlen entwickelten Ammoniakmengen dem Gewichte an Natronkalk, folglich dem Gewichte an Wasserdampf proportional, und — solange der Stickstoff noch nicht vollständig gesättigt ist — unabhängig von dem Stickstoffgehalt der Kohle seien«. Ich wage es nicht, hier über die Richtigkeit dieser Behauptungen zu entscheiden, da erst weitere Versuche genaueren Aufschluss geben können.

Von Versuchen im kleinen Maassstabe ist noch eine Arbeit von Schmitz [2]) zu erwähnen, welche sich auf die Untersuchung von drei speziell aus dem westfälischen Becken genommenen Kohlensorten bezieht. Der Stickstoff und die Ammoniakausbeute

1) Guéguen et Parent, Etude sur l'utilisation pratique de l'azote des houilles etc. Paris 1885. J. Michelet.

2) Schmitz, Bestimmung der Ausbeute an Ammoniak und Theer aus Steinkohlen durch Laboratoriumsversuch, Stahl und Eisen 1886, Heft 6.

sind wie in früheren Untersuchungen bestimmt und ergaben folgendes Resultat:

Name der Kohle	100 g Steinkohlen gaben	
	N %	NH_3 %
Kaiserstuhl	1,39	0,244
Pluto	1,45	0,258
Wilhelmine Victoria	1,77	0,306

Diese Zahlen stimmen im Wesentlichen mit denen, welche Knublauch über westfälische Kohlen erhalten hat, überein und zeigen nur, dass innerhalb der einzelnen Kohlensorten nicht unbedeutende Schwankungen, sowohl in dem Stickstoffgehalt, sowie in der Ammoniakausbeute auftreten können. In dieser Arbeit wird ferner die Vermuthung ausgesprochen, dass ein kleiner Theil Ammoniak bei der Destillation sich erst bei Berührung der Destillationsproducte mit der glühenden Coke bildet. Diese Ansicht ist durch Belegversuche bestätigt, welche ergaben:

1. Die Substanz für sich erhitzt . . . 0,15 % NH_3.
2. Mit Vorlage glühender Coke . . . 0,245 % NH_3.

Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob dieses Resultat dem Umstande zu verdanken ist, dass durch die Coke die erhitzte Oberfläche und somit die Einwirkung der Temperatur vergrössert wird, oder ob die glühende Coke selbständig Stickstoff abgibt und die Ausbeute an Ammoniak vermehrt. Das Resultat, welches Schmitz über die Ammoniakgewinnung aus den von ihm untersuchten Kohlensorten erhält, ist, dass dieselbe allerdings mit dem Stickstoffgehalt der Kohle zunehme, dass jedoch zwischen beiden ein festes Verhältniss nicht zu bestehen scheine.

Man sieht aus den vorliegenden Arbeiten das allgemeine Interesse, welches man der Frage der Ammoniakgewinnung aus den Steinkohlen gewidmet hat, und wie man speziell durch Versuche, welche die Vorgänge in einem kleinen, leicht zu übersehenden Maassstabe vorstellen, der allgemeinen Lösung dieser Frage näher zu treten suchte.

Man erkannte jedoch gleichzeitig auch recht wohl, dass Untersuchungen in grösserem Maassstabe nicht nur zur Bestätigung obiger Laboratoriumsversuche nothwendig seien, um hiedurch die Beziehungen zwischen beiden festzustellen, sondern dass derartige

Experimente auch weitere neue Gesichtspunkte bieten könnten. Infolge ihrer schwierigen Ausführbarkeit blieben jedoch diese Versuche ziemlich vereinzelt, und wir verdanken die meisten bis jetzt vorhandenen Aufschlüsse auf diesem Wege eben wieder Foster, der auf dem Gaswerk der South-Metropolitan-Gas-Co. in London Gelegenheit hatte, im Grossen auf diese Aufgabe näher einzugehen.

Da sich bei der Destillation mit grösseren Kohlenmengen die Entgasung in einer viel längeren Zeit — meist in 4 Stunden — vollstreckt, so ist hiedurch eine vorzügliche Gelegenheit geboten, Beobachtungen darüber anzustellen, in welchen Mengen das Ammoniak, sowie auch andere Producte, welche entweder auf die Bildung, oder auf die Zersetzung des Ammoniaks Einfluss haben, während der Destillation und in einzelnen Abschnitten derselben entwickelt werden. Die Versuche im Kleinen geben also mehr die Erscheinungen in ihrer Gesammtheit, während diejenigen, welche mit grösseren Mengen Kohle in grösserem Maassstabe arbeiten, durch Beobachtungen während der Destillation den Verlauf der Erscheinungen, und somit auch ein Bild von dem ganzen Vorgange der Destillation geben.

Eine Arbeit von Buhe [1]), welche auf der Gasanstalt zu Dessau ausgeführt wurde, hatte zunächst den Zweck, die Unreinigkeiten im Gase, wozu er auch das Ammoniak rechnet, neben einander zu bestimmen, und zwar zu verfolgen von ihrem Entstehen an bis zu den Apparaten, wo sie entfernt werden. Letzteres kommt hier nicht in Betracht, wohl aber wird der Theil, welcher sich mit der gleichzeitigen Bildung der das Gas verunreinigenden Bestandtheile in der Gasretorte selbst beschäftigt, von Interesse sein. Nach den auf zahlreiche Belege sich stützenden Versuchen von Buhe tritt das Ammoniak vorzugsweise gegen Ende der Destillation auf, wo sowohl die Kohlensäure, wie auch der Schwefelwasserstoff in Abnahme begriffen sind, und ist dann meist an Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure gebunden. Es vereinigt sich also das Ammoniak, indem das Gas die Apparate passirt, mit einem Theil der übrigen Unreinigkeiten des Gases, welche gleichzeitig in den Condensationsflüssigkeiten abgeschieden werden, und bewirkt hiedurch auf natürlichem Wege bereits eine theilweise

1) Buhe, die Reinigung des Steinkohlen-Leuchtgases, Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1869 S. 420.

Reinigung des Gases. In noch umfassenderem Maassstabe sind die Versuche von Foster angestellt, welche sich speciell auf das Auftreten des Ammoniaks in den einzelnen Destillationsperioden beziehen. Es mag vielleicht nicht uninteressant sein, wenn wir der Arbeit die folgenden Zahlenwerthe entnehmen [1]):

Zeitintervalle Min.	Gasproduction cbm	NH_3-Production g
45	19,82	11
45	14,44	16
45	13,31	30
45	13,03	20
45	15,01	24
45	4,81	8
60	2,83	2
Summe 5h 30′	83,25	111

Die Tabelle gibt einerseits die von 45 zu 45 Minuten entwickelten Gasmengen in Cubikmeter, andererseits die in derselben Zeit sich ergebende Production von Ammoniak in Grammen. Die Ladung betrug 250 kg englischer Kohle, die Dauer der Destillation 5 ½ Stunden. Man sieht hieraus, wie Foster bemerkt, dass die Periode, in welcher das Gas am reichsten an Ammoniak ist, in der Mitte liegt, und dass die Ammoniakbildung gegen den Schluss hin stark abnimmt.

Wie man durch diese Arbeiten im Grossen der Frage der Ammoniakgewinnung aus den Steinkohlen nachgeforscht hat, so wurden auch im Grossbetrieb verschiedene Versuche angestellt, um Mittel und Wege ausfindig zu machen, die Ammoniakmengen zu erhöhen. Von den Verfahren, welche auf der Zuführung von Wasserdampf beruhen, war oben bereits die Rede, und es erübrigt nur noch, die besonders in England versuchte Anwendung von Kalk bei der Destillation zu besprechen. Die Kohle wird in der Retorte mit einem Zusatz von 2 ½ % Kalk, der vorher mit ebensoviel Wasser gelöscht, und mit der Kohle innig gemischt worden ist, destillirt. Der Kalk trägt einerseits zu einer theilweisen Entfernung des Schwefels bei, andererseits soll er die Ammoniak-

1) Im Original sind Gasproduction in Cubikfuss engl. und die Ammoniakmengen in Cubikcentimeter Normalsäure angegeben. Die Zahlen sind hier entsprechend umgerechnet.

ausbeute erhöhen, indem er beim Glühen die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Das Verfahren des »Kalkens« der Kohle wurde von Cooper in England im Jahre 1882 patentirt und daselbst auf Gasanstalten vielfach versucht. Resultate hierüber finden sich in dem Werke von Spice[1]) zusammengetragen.

Wenn zwar die Angaben über die Entfernung des Schwefels durch den Kalk übereinstimmend günstig lauten, so finden wir in den Erfahrungen über eine Erhöhung der Ammoniakmengen durch den Kalk die directesten Widersprüche. Wenn einerseits Angaben von 100 % Zunahme überraschend klingen, so ist es nicht minder überraschend, Abnahmen von 7 % an Ammoniak durch den Einfluss des Kalkens verzeichnet zu finden. Man darf bei der Beurtheilung dieser Resultate jedoch nicht vergessen, dass dieselben nur auf Beobachtungen der Praxis gegründet sind, und einer eigentlich wissenschaftlichen Controle entbehren.

Fassen wir zum Schlusse noch einmal kurz zusammen inwieweit wir bis jetzt über die Frage der Ammoniakgewinnung aus den Steinkohlen orientirt sind, so können wir sagen:

Die von Knublauch und Foster angestellten Versuche sind die umfassendsten. Sie erstrecken sich auf englische und westfälische Kohlensorten, und geben Aufschluss über deren Stickstoffgehalt, sowie die Vertheilung desselben auf die verschiedenen Destillationsproducte. Beide Arbeiten stimmen bezüglich der Mengen des gewonnenen Ammoniaks überein, und weisen nur in den Stickstoffbestimmungen der Coke Verschiedenheiten auf. Von den Versuchen im Grossen liegen ausser den bereits besprochenen von Foster und Buhe in der Literatur meines Wissens keine weiteren Angaben vor. Ueber die verschiedenen Methoden zur Erhöhung der Ammoniakausbeute besitzen wir nur widersprechende Angaben aus der Praxis, besonders was die Methoden des Kalkens der Kohle anlangt.

Der Umstand, dass über die deutschen Kohlensorten, welche zur Destillation verwendet werden, nur Weniges bekannt ist, der Umstand ferner, dafs die bis jetzt vorhandenen Versuche zur Bestimmung des Stickstoffs in Kohle, und namentlich in der Coke

1) Mr. Spice, a treatise on the purification of coal gas, London 1884.

grosse Differenzen aufweisen, und endlich der Umstand, dass wissenschaftliche Versuche im Grossen über die Ammoniakentwicklung und die Mittel zur Erhöhung derselben so gut wie nicht existiren, haben mich veranlasst diese Punkte einer weiteren Prüfung zu unterwerfen.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche zerfallen im Wesentlichen in zwei Gruppen. Einmal ist von den gebräuchlichsten deutschen Gaskohlen der Stickstoff, sowohl in der Kohle als in der Coke bestimmt, und damit das Verhältniss zwischen dem »fixen« und »flüchtigen« Stickstoff ermittelt. Dieser Theil der Versuche ist im Laboratorium ausgeführt worden. Sodann aber sind in der Münchener Gasanstalt Destillationsversuche im Grossen mit denselben Kohlen angestellt, um ein möglichst übersichtliches Bild über die Ammoniakentwicklung, sowohl im Ganzen, als während der einzelnen Perioden zu gewinnen, und zugleich den Einfluss eines Zusatzes von Kalk auf die Ammoniakbildung zu studiren.

Die Versuche schliessen sich unmittelbar an die von Bunte [1]) ausgeführten »Versuche mit Gaskohlen über den Verlauf des Destillationsprocesses« an, und bin ich Herrn Generalsecretär Dr. Bunte, sowohl für die empfangenen Anregungen, als für die gewährte Unterstützung bei Ausführung der Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet. Auch der Münchner Gasbeleuchtungs-Gesellschaft, welche mir die Betriebsversuche ermöglichte, und mir ihre Apparate zur Verfügung stellte, habe ich meinen Dank abzustatten.

Eigene Versuche.

I. Stickstoffbestimmungen.

Unter denjenigen Methoden, welche den Stickstoff als solchen volumetrisch bestimmen, ist die Dumas'sche die gebräuchlichste. Die Substanz wird mit Kupferoxyd verbrannt, der in elementarem Zustande entweichende Stickstoff durch eine Schichte glühenden Kupfers geleitet und über Kalilauge aufgefangen. Letztere absorbirt die bei der Verbrennung sich bildende Kohlensäure und

1) Bunte, Versuche mit Gaskohlen über den Verlauf des Destillationsprocesses, Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1886 S. 589.

ebenso diejenige Kohlensäure, welche zum Austreiben der Verbrennungsproducte von rückwärts durchgeleitet werden muss. In ihrer Anwendung zur Stickstoffbestimmung in Kohle und Coke zeigt aber diese Methode verschiedene Uebelstände. Kohle und Coke verbrennen in einer Kohlensäureatmosphäre sehr schwer und selbst ein hoher Hitzegrad genügt nicht mehr, um die letzten Antheile der Substanz völlig zu Kohlensäure zu verbrennen. Es sei gleich hier bemerkt, dass die Hauptschwierigkeit der Stickstoffbestimmung in Kohle und namentlich in Coke darin liegt, dass der Stickstoff nur in sehr geringer Menge darin enthalten, und von einem Material eingeschlossen ist, welches seiner Oxydation grossen Widerstand entgegensetzt. Berücksichtigt man, dass ungefähr auf 1 Theil Stickstoff 100 Theile Kohle zu Kohlensäure oxydirt resp. verbrannt werden müssen, und dass ferner, namentlich bei Coke, der Kohlenstoff, selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, bei Anwendung hoher Hitzegrade sich mit einer schützenden Hülle von schmelzenden Aschenbestandtheilen umgibt, so ist es klar, dass es schwierig sein muss, eine völlige Verbrennung, und also auch eine vollständige Gewinnung des eingeschlossenen Stickstoffs zu erzielen. Die Dumas'sche Methode zeigt auch einen Uebelstand darin, dass die aus Marmor erzeugte Kohlensäure schwer ganz luftfrei zu erhalten ist, und deshalb leicht zu hohe Resultute liefert. Foster modificirte für seine Zwecke die Methode in der Weise, dass er statt des Kohlensäurestromes die Sprengl'sche Luftpumpe anwandte, und sowohl die Luft vor Beginn der Verbrennung als auch die Verbrennungsproducte selbst damit absaugte. Das Rohr wurde dabei stets unter einem Druck erhalten, der geringer war, als der Atmosphärendruck. Wenn hierdurch allerdings ein wesentlicher Fehler umgangen wurde, so bleiben doch noch die oben erwähnten Uebelstände, welche die grosse Menge der durch die Verbrennung entstehenden Kohlensäure mit sich bringt, bestehen.

Nicht geringere Uebelstände besitzt die Varrentrap-Will'sche Methode der Verbrennung mit Natronkalk für die vorliegenden Zwecke. Das völlige Verbrennen der Substanz ist hier von besonderer Schwierigkeit, und Foster erwähnt, dass er selbst nach 6 bis 8 stündigem Glühen dasselbe nicht erreichen konnte. Die gleiche Erfahrung hatte auch Schmitz bei seinen Bestimmungen gemacht und gefunden, dass beim Auflösen des Natronkalkes sich

noch unverbrannte Kohle zeigte. In noch erhöhtem Maasse ist dies natürlich bei Coke der Fall.

Modificirte Verfahren von Stutzer und Reitmair [1]), welche im eisernen Verbrennungsrohre ausgeführt werden, haben mir ebenfalls unsichere Resultate gegeben, und zwar auch namentlich deswegen, weil es mir nicht gelang, einen völlig stickstofffreien Natronkalk zu erlangen, der bei dem langen Glühen, und den ohnehin nur sehr geringen Stickstoffmengen, welche zu der Bestimmung erhalten werden, das Resultat nicht wesentlich beeinflusste.

Foster untersuchte zum Vergleiche der verschiedenen Methoden eine und dieselbe Kohlensorte nach 3 Methoden:

a) Erhitzen mit Natronkalk.

Die Kohle gab Stickstoff 1. 1,684 %
2. 1,708 %
Mittel 1,696 %

b) Erhitzen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom.

Die Kohle gab Stickstoff 1. 2,01 %
2. 2,03 %
3. 1,90 %
Mittel 1,98 %

c) Erhitzen mit Kupferoxyd im Vacuum.

1. 1,83 %
2. 1,76 %
3. 1,70 %
Mittel 1,76 %

Die äussersten Werthe sind demnach bei
a) Nr. 1 1,684 %
b) Nr. 2 2,030 %

und die grösste Differenz 0,346 %

Die Resultate der Methode a und c differiren höchstens um 0,146 %, dagegen erscheinen die Resultate der Methode b auffallend hoch. Diese verhältnissmässig grossen Differenzen sind ein neuer Beweis dafür, dass die älteren Methoden in ihrer Anwendung auf Kohle und Coke unsicher und unzuverlässig sind.

1) Stutzer und Reitmair, Chemikerzeitung, Jahrg. IX, 1885, 8. Nov.

Im Jahre 1883 ist von Kjeldahl eine Methode zur Stickstoffbestimmung in vegetabilischen Stoffen angegeben worden, welche seitdem vielfach auf landwirthschaftlichen Stationen angewendet wird, und sehr zufriedenstellende Resultate liefert.

Das Princip der Kjeldahl'schen Methode [1]) besteht darin, die betreffende Substanz einige Zeit mit einer reichlichen Menge concentrirter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur zu erhitzen, und die so erhaltene Lösung mit überschüssigem, trocknem, pulverigem Permanganat zu oxydiren. Unter diesen Umständen wird der in organischen Verbindungen anwesende Stickstoff vollständig als schwefelsaures Ammoniak abgegeben, das nach beendigter Oxydation und Uebersättigung mit Natron einfach abdestillirt werden kann, um nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt zu werden. Die Kjeldahl'sche Methode wurde in manchen Details modificirt, so z. B. von O. Reitmair und A. Stutzer [2]), welche statt des Permanganats zur Oxydation Quecksilberoxyd zusetzen, und dieses nach beendeter Aufschliessung mit Schwefelnatrium ausfällen.

Wenn die Kjeldahl'sche Methode sich durch ihre Brauchbarkeit besonders zur Untersuchung des Stickstoffgehaltes in Getreidearten, Bier und Würzextrakten, Hefe und anderen Producten der Landwirthschaft und der chemischen Technik eingebürgert hat, so ist sie für die Zwecke der Stickstoffbestimmung in Steinkohle und Coke allen übrigen vorzuziehen. Sie ist nicht nur bequem und leicht ausführbar, sondern übertrifft, was Verlässigkeit der Resultate anlangt, alle bisher üblichen Methoden. Die schon früher hervorgehobene Widerstandsfähigkeit von Kohle und Coke war die Ursache, dass weder Kupferoxyd noch Natronkalk übereinstimmende Resultate liefern konnten. Weder feines Pulverisiren, noch inniges Mischen mit der oxydirenden Substanz konnten verhüten, dass nach dem Verbrennen noch unaufgeschlossene Theilchen der Kohle oder Coke zurückblieben.

Der wesentliche Vortheil der Kjeldahl'schen Methode liegt nun darin, dass die Reaction zwischen dem festen Körper und der lebhaft eingreifenden Oxydationsflüssigkeit erfolgt, so dass sich, wenn ersterer nur genügend fein pulverisirt, kein Theilchen

1) Kjehldahl, Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 22 S. 366.
2) O. Reitmair u. A. Stutzer, Chemikerzeitung, 1885, Nr. 76.

der Reaction entziehen kann. Das Eingreifen der Schwefelsäure ist deutlich sichtbar durch die anfangs auftretende starke Entwicklung von schwefliger Säure. Nach einiger Zeit hört dieselbe nahezu auf, und die ruhig kochende Flüssigkeit beginnt sich heller zu färben, bis schliesslich die wasserhelle Farbe der Flüssigkeit anzeigt, dass die Oxydation vollendet ist.

Ich verzichte darauf, die eigenen vergleichenden Resultate, die ich mit Natronkalk erhielt, hier anzuführen, da letztere durchaus unzuverlässig und ungenau ausfielen.

S. Schmitz[1]) veröffentlichte, während ich meine Versuche mit der Kjeldahl'schen Methode machte, gleichzeitig eine Anwendung derselben zur Stickstoffbestimmung in Steinkohle und Coke und bestätigt deren Vorzüge vollkommen. Er hebt auch besonders hervor, dass die neue Methode mehr Stickstoff liefert, als die mit Natronkalk. So gab z. B. eine Kohle, deren Stickstoffgehalt durch die Kjeldahl'sche Methode genau zu 1,77 % ermittelt wurde, mit Natronkalk bei Anwendung von 0,35 g nach 3 stündiger Verbrennungsdauer 1,61 %. Dahingegen wurde bei Anwendung von 0,7 g Substanz 1,16 und 0,95 % erhalten. Nach der neuen Methode weiter behandelt ergaben die erste Probe noch 0,54, und die zweite Probe noch 0,78 %.

1. Probe	2. Probe
1,16	0,95
+ 0,54	+ 0,78
1,70	1,73

Es würde zu weit führen, alle Vortheile, welche die Bestimmung nach Kjeldahl bietet, hier hervorzuheben, und ich begnüge mich damit, im Folgenden in einem Beispiele kurz zu schildern, in welcher Weise dieselbe ausgeführt wurde, und welche Resultate mit ihr erzielt wurden.

Beispiel: Stickstoffbestimmung in der westfälischen Kohle »Consolidation«.

Bestimmung I.

Es wurden 0,7483 g der sehr fein pulverisirten Kohle abgewogen, und in einem runden Kochkölbchen von etwa 150 ccm Inhalt mit 1 g Quecksilberoxyd und 25 ccm concentrirter, reiner Schwefelsäure zusammengebracht. (Die Schwefelsäure war vorher mit Zink, Jodkali und Stärke auf ihre Reinheit ge-

1) S. Schmitz, Stahl und Eisen 1886 Nr. 1, S. 47.

prüft worden.) Vier derartige Kölbchen kamen jedesmal in stark geneigter Stellung auf ein Drahtnetz, und wurden anfangs schwach, später stark zum Sieden erhitzt. Das Kochen erfolgte ruhig, ohne Schäumen oder Uebers pritzen. Nach 4 bis 6 Stunden war die Flüssigkeit wasserhell. Der Inhalt wurde nun in einen grösseren Kochkolben, welcher durch fliessendes Wasser gut gekühlt war, gespült, und zunächst die überschüssige Säure durch concentrirte Natronlauge eben gesättigt, bis ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd entstand. Das Quecksilber wurde dann in der so neutralisirten Lösung mit gelbem Schwefelnatrium ausgefällt. Das Schwefelnatrium war in der Weise hergestellt worden, dass $^1/_2$ l reiner concentrirter Natronlauge mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann ein weiterer $^1/_2$ l Natronlauge hinzugefügt wurde. 30 bis 40 ccm dieser Lösung genügten, um das Quecksilber auszufällen. Jedesmal wurde eine kleine Probe der Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat nochmals mit Schwefelnatrium auf Quecksilber geprüft und in den Kolben zurückgegeben. Hierauf wurden weitere 10 ccm der Schwefelnatriumlösung im Ueberschusse zugesetzt und rasch 30 ccm Natronlauge hinzugefügt. Das Ganze wurde bis auf etwa $^1/_4$ l mit Wasser verdünnt, und dann mit dem Destillationsapparat verbunden. Zur Verhütung des Stossens setzte ich einige kleine Bimssteinstückchen zu, welche ihren Zweck ebenso gut erfüllten, wie Zink, und nicht so leicht zu einem Uebers pritzen von Alkali Veranlassung gaben. Das Ende der Destillation war daran zu erkennen, dass der ganz concentrirte Kolbeninhalt zu stossen begann. Das Ammoniak war stets mit den Wasserdämpfen vollständig übergegangen.

Die Vorlage enthielt 20 ccm Zehntel Normalsäure. Das mit Rosolsäure versetzte Destillat verbrauchte in dem gewählten Beispiele zur Neutralisation 11,5 ccm Zehntel Normalnatronlauge.

Berechnung: 20 ccm Säure vorgelegt
11,5 „ Lauge zurücktitrirt
8,5 ccm Säure sind vom Ammoniak gesättigt.

Der Titer der Säure war 0,001607.

Es entsprach sonach 1 ccm 0,001607 g Ammoniak oder nach der Gleichung

$$NH_3 : N = 17 : 14$$

$$0{,}001607 \times \frac{14}{17} = 0{,}001324 \text{ g Stickstoff,}$$

es ergibt sich hieraus die gesuchte Menge Stickstoff zu

$$8{,}5 \times 0{,}001324 = 0{,}011254 \text{ g}$$

oder da 0,7483 g Substanz verwendet worden waren:

$$0{,}7483 : 100 = 0{,}011254 : x$$

$$x = \frac{1{,}1254}{0{,}7483} = 1{,}50\,\% \text{ N.}$$

Bestimmung II.

Abgewogen 0,8816 g Substanz.

Mit 1 g Quecksilberoxyd und 25 ccm concentrirter Schwefelsäure gekocht; das Quecksilber ebenso ausgefällt, wie in Bestimmung I, mit Natronlauge übersättigt, und abdestillirt.

Berechnung: 20 ccm Säure vorgelegt
10,1 „ Lauge zurücktitrirt
9,9 ccm Säure sind vom Ammoniak gesättigt.

$9{,}9 \times 0{,}001324 = 0{,}0131076$ g Stickstoff

oder da 0,8816 g Substanz verwendet worden waren:

$0{,}8816 : 100 = 0{,}0131076 : x$

$$x = \frac{1{,}31076}{0{,}8816} = 1{,}49\,\%\ \text{N.}$$

Auf dieselbe Weise wurden alle Kohlenproben, welche mir zu den Versuchen zur Verfügung standen, untersucht.

Es sind dies 8 Sorten Kohlen, welche in den Gasanstalten Deutschlands hauptsächlich Verwendung finden und zwar sind sechs davon eigentliche Steinkohlen, die beiden andern sind keine eigentlichen Steinkohlen, sondern bituminöse Kohlen, welche in der Gasindustrie als Zusatzkohlen verwendet werden, um eine höhere Leuchtkraft des Gases zu erzielen. Von den 6 Gaskohlen sind fünf aus den wichtigsten deutschen Steinkohlenbecken, dem westfälischen, dem Saar-, dem schlesischen, dem sächsischen und dem böhmischen Becken entnommen, die sechste ist eine englische Kohle aus dem Becken von New-Castle.

Aus jedem der wichtigsten Kohlenbezirke ist demnach eine Probe untersucht, welche jedoch nicht als Repräsentant, sondern nur als Beispiel der Kohlen dieses Beckens zu betrachten ist. Die genauen Namen und Bezeichnungen derselben sind im Folgenden angegeben. Der Einfachheit wegen werden im weiteren Verlauf der Arbeit die Kohlen nur mehr mit dem Namen der Becken, denen sie entnommen sind, bezeichnet werden.

Untersuchte Kohlensorten.

I. Gaskohlen.

1. Steinkohle aus dem westfälischen Kohlenbecken: »Consolidation«.

2. Steinkohle aus dem Saarbecken: »Heinitz I.«

3. Steinkohle aus dem schlesischen Becken: »Königin Louisen-Grube«.

4. Steinkohle aus dem sächsischen (Zwickauer) Kohlenbecken: »Bürgergewerkschaft«.

5. Steinkohle aus dem böhmischen (Pilsner) Becken: »fürstl. Thurn und Taxis'sche Gruben bei Littiz«.

6. Steinkohle aus dem englischen Kohlenbecken von New-Castle: »Boldon gas coal.«

II. Zusatzkohlen.

7. Cannelkohle aus dem böhmischen (Pilsner) Becken: »Plattenkohle«.

8. Braunkohle aus dem böhmischen Becken bei Falkenau: »Falkenauer Braunkohle«.

Von jeder dieser Kohlensorten wurden mindestens zwei Stickstoffbestimmungen gemacht, deren Resultat in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt ist. Die Kohlen sind in dieser Tabelle nach dem Stickstoffgehalt in absteigender Reihenfolge geordnet.

Stickstoffgehalt der Kohlensorten[1]).

Bezeichnung der Kohle	100 Theile Kohle geben N %	
	einzelne Versuche	Mittel
westfälische Kohle .	1,50—1,49	1,50
englische » .	1,49—1,40	1,45
schlesische » .	1,38—1,35	1,37
böhmische » .	1,38—1,34	1,36
sächsische » .	1,25—1,15	1,20
Saar-Kohle . . .	1,09—1,02	1,06
Plattenkohle . . .	1,51—1,46	1,49
Braunkohle . . .	0,56—0,48	0,52

In gleicher Weise wie in den Kohlen wurde auch der Stickstoffgehalt der betreffenden Cokesorten bestimmt.

1) Die beiden Zusatzkohlen sind ihres durchweg abweichenden Verhaltens wegen getrennt aufgeführt.

Die obigen 8 Kohlensorten wurden in Chargen zu je 150 kg in einer Retorte eines Münchner Generatorofens, welche nur zu den Versuchen diente, in je 4 Stunden abdestillirt[1]) und die gewonnene Coke in eine eiserne Kiste gebracht, in welcher das Ablöschen in der Weise erfolgte, dass ein fester eiserner Deckel luftdicht aufgeschraubt wurde, und somit ein Fortbrennen der Coke unmöglich war. Durchschnittsproben der so auf ganz gleiche Weise gewonnenen Cokesorten wurden nach der Kjeldahl'schen Methode untersucht.

Beispiel: Stickstoffbestimmung in der Coke aus der westfälischen Kohle »Consolidation«.

Bestimmung I.

Abgewogen: 0,6655 g Coke (fein gepulvert).

Hiezu 1 g Quecksilberoxyd und 30 ccm concentrirte reine Schwefelsäure. Während des Kochens in kleinen Portionen allmählich 1 g gepulvertes Permanganat zugesetzt. Die Kölbchen mussten öfters umgeschwenkt werden, damit die Oxydation eine vollständige war. Nach beendeter Aufschliessung wurde der Inhalt ebenso, wie bei den Kohlenproben mit Natronlauge neutralisirt, und das Quecksilber mit Schwefelnatrium ausgefällt.

Berechnung: 20 ccm Säure vorgelegt
13,1 „ Lauge zurücktitrirt
6,9 ccm sind vom Ammoniak gesättigt
entsprechend $6{,}9 \times 0{,}001324 = 0{,}0091356$ g N.

$$0{,}6655 : 100 = 0{,}0091356 : x$$

$$x = \frac{0{,}91356}{0{,}6655} = 1{,}37\,\%\ \text{N.}$$

Bestimmung II.

Abgewogen: 1,0145 g Coke
ebenso behandelt wie die erste Probe.

Berechnung: 20 ccm Säure vorgelegt
9,7 „ Lauge zurücktitrirt
10,3 ccm sind von Ammoniak gesättigt
entsprechend $10{,}3 \times 0{,}001324 = 0{,}013637$ g N.

$$1{,}0145 : 100 = 0{,}013637 : x$$

$$x = \frac{1{,}3637}{1{,}0145} = 1{,}34\,\%\ \text{N.}$$

Als Stickstoffgehalt der verschiedenen Cokesorten wurden folgende Werthe gefunden.

1) In 4 Stunden waren alle Kohlensorten fast vollkommen ausgegast.

Stickstoffgehalt der Cokesorten.

Coke aus der	100 Theile Coke geben N %	
	einzelne Versuche	Mittel
schlesischen Kohle .	1,40—1,38	1,39
englischen » .	1,37—1,36	1,37
sächsischen » .	1,38—1,36	1,37
westfälischen » .	1,37—1,34	
	1,33	1,35
Saarkohle	1,29—1,19	
	1,29—1,19	1,24
böhmischen Kohle .	1,26—1,18	1,22
Plattenkohle . . .	1,00—0,99	1,00
Braunkohle	0,61—0,56	0,58

Die Zahlen der Einzelversuche weichen im ungünstigsten Falle um 0,1 % von einander ab, zeigen jedoch im Durchschnitte eine ziemlich gute Uebereinstimmung. Besonders weisen die Zahlen der Stickstoffmengen in der Coke keine derartigen Differenzen mehr auf, wie die älteren Angaben.

Ein Blick auf die bei der Kohle erhaltenen Mittelwerthe zeigt, dass bei den untersuchten Kohlen der höchste Stickstoffgehalt 1 ½ % der Kohle nicht übersteigt, aber auch mit Ausnahme der einzigen Braunkohle nicht unter 1 % herabsinkt. Der Stickstoffgehalt bewegt sich also in viel engeren Grenzen, als man früher annahm. Einen auffallend niederen Werth zeigt die Falkenauer Braunkohle.

Es ist in neuerer Zeit in einigen Arbeiten über Steinkohlen hervorgehoben worden, dass für eine ganze Reihe von Erscheinungen bei der Destillation ein gewisser Zusammenhang mit dem Sauerstoff der Kohlensubstanz unverkennbar sei. So zeigte sich zunächst bei den Versuchen von Bunte[1]), dass mit steigendem Sauerstoffgehalt eine Steigerung der flüssigen Nebenproducte, Theer und Gaswasser Hand in Hand gehe; dass ferner, wenn auch nicht mit absoluter Regelmässigkeit der Gehalt des Gases, sowohl an Kohlenoxyd, wie an Kohlensäure im Zusammenhang

1) Bunte, Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1886 S. 594.

mit dem Sauerstoff stehe. Es ist sogar in den Berichten der Pariser Gasgesellschaft [1]) soweit gegangen, dass der Sauerstoff als Ausgangspunkt zur Aufstellung verschiedener Kohlentypen zu Grunde gelegt wird, welche je nach der Höhe des Sauerstoffgehaltes verschiedenes Verhalten bei der Destillation zeigen. Da in keiner dieser Arbeiten von dem Verhältniss des Stickstoffs zu dem Sauerstoff die Rede ist, ja sogar in wenigen Fällen beide einzeln neben einander bekannt sind, so wird es Interesse bieten, auch hierüber an dieser Stelle einige Zahlen anzuführen.

Die nachfolgenden Zahlen sind alle auf wasserfreie Kohlensubstanz bezogen. Die erste Reihe, welche die Summe von Sauerstoff und Stickstoff angibt, ist den von Bunte für dieselben Kohlen mitgetheilten Analysen entnommen.

In folgender Tabelle sind die Kohlen nach aufsteigendem Sauerstoffgehalt geordnet.

Stickstoff und Sauerstoff der Kohlensubstanz.

Kohlen:	1. westfälische Kohle	2. englische Kohle	3. schlesische Kohle	4. Saarkohle	5. böhmische Kohle	6. sächsische Kohle	7. Plattenkohle	8. Braunkohle
N + O	7,36	7,29	8,98	9,41	10,92	10,92	9,26	12,07
N	1,64	1,55	1,33	1,15	1,55	1,50	1,81	0,61
O	5,72	5,74	7,65	8,26	9,37	9,42	7,45	11,46

Man sieht, dass im Allgemeinen der Stickstoffgehalt mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz abnimmt, dass die sauerstoffärmste, die westfälische Kohle nahezu am meisten, die sauerstoffreichste, die Falkenauer Braunkohle am wenigsten Stickstoff enthält. Auch bei den dazwischenliegenden Kohlensorten trifft der Satz annähernd zu. Die schlesische und die Saarkohle scheinen nicht in die Reihe zu passen, indem die Werthe für den Stickstoff zu rasch abnehmen. Man darf jedoch nicht vergessen, dass die Bestimmung des Sauerstoffs in der Elementaranalyse nur als Differenz erfolgt, und deshalb auf keine sehr grosse Genauigkeit Anspruch machen kann, so dass diese Schwankungen leicht in die Fehlergrenzen des Versuches fallen können. Im Ganzen lässt sich constatiren, dass der Stickstoff mit dem Sauerstoff der Kohlensubstanz in umgekehrten

1) Journal de l'éclairage au gaz, 5. Juli 1886, No. 25 p. 709.

Verhältniss steht. Es hängt diese Erscheinung wohl mit dem Alter der Kohle zusammen. Dem Uebergang der Cellulose in Kohle entsprechend nimmt der Kohlenstoff immer mehr zu und wie wir sehen mit ihm auch der Stickstoff.

Die Braunkohle besitzt auf wasserfreie und aschenfreie Substanz bezogen einen Gehalt an:

Kohlenstoff	78,81 %
Stickstoff	0,61
Sauerstoff	11,46

während die ältere westfälische Kohle einen Gehalt an

Kohlenstoff	86,05 %
Stickstoff	1,64
Sauerstoff	5,72

aufweist.

Betrachten wir nun die Werthe, welche die Stickstoffbestimmungen in der Coke ergeben haben, so finden wir bei einigen Cokesorten eine merkwürdige Uebereinstimmung der Stickstoffmengen in den verschiedenen Cokearten. Mit Ausnahme der Zusatzkohlen beträgt hier der grösste Unterschied nur 0,17 %, indem die Schwankungen sich innerhalb 1,22 und 1,39 % bewegen, und in den ersten vier der aufgeführten Cokesorten der Stickstoffgehalt nahezu gleich ist, während er doch in den zugehörigen Kohlen von 1,20 bis 1,50 schwankt.

Durch die Kenntniss des Stickstoffgehaltes der Kohlen- und Cokesorten sind wir nun in der Lage angeben zu können, wieviel von dem in der Kohle enthaltenen Stickstoff bei dem angewandten Destillationsverfahren einerseits in der Coke zurückbleibt, und wieviel von demselben andererseits in flüchtiger Form mit den Gasen entweicht. Der letztere Antheil ergibt sich ohne weiteres als Differenz des in der Kohle enthaltenen »Gesammtstickstoffs« und des in der Coke bestimmten »fixen Stickstoffs«.

Um diesen Schluss auf das Verhältniss ziehen zu können, wie sich der Stickstoffgehalt der Kohle in fixen und flüchtigen scheidet, ist es nöthig, das Gewicht an Coke in Betracht zu ziehen, das sich bei der Destillation von 100 Gewichtstheilen Kohle ergibt, und die oben für den Stickstoffgehalt der Coke angeführten Zahlen auf 100 Gewichtstheile Kohle zu reduciren. In Procenten

ausgedrückt wurde aus 100 Gewichtstheilen Kohle an Coke erhalten:

Coke-Gewichte.

1. englische	Kohle	gibt	74,2 % Coke
2. westfälische	„	„	71,4 „ „
3. schlesische	„	„	68,5 „ „
4. Saar-	„	„	68,3 „ „
5. böhmische	„	„	63,3 „ „
6. sächsische	„	„	62,7 „ „
7. Plattenkohle		„	56,3 „ „
8. Falkenauer Braunkohle		„	40,5 „ „

Multiplicirt man nun den Stickstoffgehalt der Coke mit den hier angeführten Procentzahlen und dividirt mit 100, so erhält man Zahlen, welche angeben, wieviel Gewichtstheile fixen Stickstoffs aus 100 Theilen Kohle erhalten wurden.

So liefert z. B. die westfälische Kohle 71,4 % Coke; die Coke enthält 1,35 % Stickstoff. Aus 100 Theilen westfälischer Kohle werden sonach $\frac{71{,}4 \times 1{,}35}{100} = 0{,}96$ % fixer Stickstoff erhalten. Die Differenz 1,50 — 0,96 = 0,54 ist der flüchtige Stickstoff.

Die Resultate der Vertheilung des Gesammtstickstoffs sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Vertheilung des Stickstoffs.

I.

Auf 100 Theile Kohle kommen:

Vertheilung des Stickstoffs	1. westfälische Kohle	2. englische Kohle	3. schlesische Kohle	4. böhmische Kohle	5. sächsische Kohle	6. Saarkohle	7. Plattenkohle	8. Braunkohle
gesammter	1,50	1,45	1,37	1,36	1,20	1,06	1,49	0,52
fixer	0,96	1,02	0,95	0,77	0,86	0,85	0,56	0,23
flüchtiger	0,54	0,43	0,42	0,59	0,34	0,21	0,93	0,29

Geht man statt von dem Gewichte der Kohle von dem Gesammtgehalt an Stickstoff in der Kohle aus, indem man diesen = 100 setzt, so zeigt sich die Vertheilung vielleicht noch übersichtlicher in folgender Weise.

II.

Auf 100 Theile Stickstoff kommen:

Vertheilung des Stickstoffs	1. Saarkohle	2. sächsische Kohle	3. englische Kohle	4. schlesische Kohle	5. westfälische Kohle	6. böhmische Kohle	7. Braunkohle	8. Plattenkohle
gesammter	100	100	100	100	100	100	100	100
fixer	80	72	70	69	64	57	44	38
flüchtiger	20	28	30	31	36	43	56	62

Aus der letzten Tabelle ist wiederum ersichtlich, dass die Kohlen 7 und 8 eine ganz extreme Stellung einnehmen. Bei den 6 Gaskohlensorten ist stets der fixe Theil des Stickstoffs grösser als der flüchtige und schwankt das Verhältniss beider von dem Minimum 1,3 : 1 bei den böhmischen, bis zum Maximum 4 : 1 bei den Saarkohlen. Die Platten- und Braunkohlen zeigen umgekehrt einen geringeren Gehalt an fixem und einen höheren an flüchtigem Stickstoff.

Während der Gesammtstickstoffgehalt der Kohle mit dem Sauerstoff im umgekehrten Verhältniss zu stehen schien, zeigt der flüchtige Stickstoff weder mit dem Gesammtstickstoff noch mit dem Sauerstoff der Kohlensubstanz irgend welche auffällige Uebereinstimmung. Demnach würde also auch die Verflüchtigung des Stickstoffs mit der Menge der flüchtigen Bestandtheile, welche die Kohle liefert, und die ja bekanntlich mit dem Sauerstoffgehalt zunehmen, in keinem wesentlichen Zusammenhange stehen.

Vergleichen wir die früheren Angaben über den Stickstoffgehalt der Coke (fixer Stickstoff), so finden wir von Knublauch 31 bis 36 % des Gesammtstickstoffs verzeichnet; für englische Kohlen fand Foster 48 bis 66 %; in den vorliegenden Versuchen wurden für westfälische Kohle 64, für die englische Kohle 70% gefunden. Wenn sich diese Zahlen zwar nicht direct vergleichen lassen, da ihnen sowohl verschiedene Kohlensorten, als auch verschiedene Versuchsbedingungen zu Grunde liegen, so erscheint es doch bemerkenswerth, dass die nach der neuen Kjeldahl'schen Methode erhaltenen Werthe die höchsten sind.

Wir werden später nochmals auf den Stickstoff und seine weitere Vertheilung zurückkommen und wenden uns nun dem zweiten Theil der Versuche, den Ammoniakbestimmungen zu.

II. Ammoniakentwicklung bei der Destillation.

Diejenigen Versuche, welche sich auf die Bestimmung von Ammoniak erstrecken, sind im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen im Grossen ausgeführt und verfolgen den Zweck, zunächst die Ammoniakbildung bei den oben aufgeführten Kohlensorten, sowohl im Allgemeinen als auch für die einzelnen Perioden der Destillation näher zu studiren und die Methoden zu prüfen, welche eine Erhöhung der Ammoniakausbeute zum Zweck haben. Unter diesen ist speciell die in England übliche Methode des »Kalkens« der Kohle nach dem von Cooper angegebenen Verfahren ins Auge gefasst, da dieselbe in den letzten Jahren vielfach Gegenstand des Interesses war.

Die zu diesen Untersuchungen dienende Versuchsanlage war in Kurzem folgende: die zu prüfenden Kohlen wurden in einem Retortenofen der Münchner Gasanstalt der trocknen Destillation unterworfen; und zwar diente hiezu eine Retorte eines Münchner Generatorofens, der sich durch sein vollkommen gleichmässiges und gutes Functioniren im Betriebe bewährt hatte, und vor allem eine gleichmässig hohe Temperatur lieferte. Letztere wurde stets mit den sog. Prinsep'schen Legirungen bestimmt. Diese Methde gründet sich auf die Beobachtung des Schmelzens bestimmter Metalllegirungen aus Gold und Platin, deren Schmelzpunkte bekannt sind. Die Temperatur im Ofen blieb meist zwischen 1160 und 1220 ° C. constant und stieg nur selten höher. Die Retorte arbeitete unter den gewöhnlichen Betriebsverhältnissen und wurde mit 150 kg Kohle beschickt. Das Gas gelangte aus der Retorte durch ein verticales Rohr (Steigrohr) in ein System von kleinen Condensations- und Reinigungsapparaten, wie dieselben bei Kohlenversuchen überhaupt gebräuchlich sind. Die Gasausbeute wurde halbstündig abgelesen, und wie alle Messungen, welche sich auf Gasvolumina beziehen, auf 0 ° und 760 mm Barometerstand reducirt. Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte in der Weise, dass direct über der Retorte in das Steigrohr ein T förmiges Rohr horizontal eingeschraubt wurde, welches bis in die Mitte des Steigrohres reichte, um stets das Gas dem frisch aufsteigenden Gasstrome zu entnehmen. Das eine Ende des Rohres war verschlossen und konnte gelegentlich geöffnet werden, um das Rohr von den sich ansammelnden Theer- und Russabsätzen reinigen zu können. Das andere Ende war mit gläsernen

Gefässen in Verbindung zu bringen, welche die zur Absorption des Ammoniaks dienende Normalsäure enthielten. Das Gas wurde mittels eines Systems von Aspiratoren in immer gleicher Menge aus dem Steigrohre durch die Apparate gesaugt. Auf diese Weise konnten während der Destillationszeit von 4 Stunden in Intervallen von je einer halben Stunde 8 Proben entnommen werden, welche später im Laboratorium weiter untersucht wurden.

Und zwar wurde zunächst die Normalsäure in den Absorptionsgefässen möglichst von dem aus dem Gase condensirten Theer abgegossen und mit Normallauge zurücktitrirt. Es zeigte sich jedoch bald, dass die einfache Titration nicht die genügende Sicherheit in den Resultaten lieferte. Wenn nämlich die Flüssigkeit, welche nach der Titration erhalten worden war, mit Aetznatron versetzt und abdestillirt und dann abermals titrirt wurde, so ergab das letztere Verfahren stark abweichende Zahlen, und namentlich bei den Proben, welche zu Beginn der Destillation entnommen waren und in Folge dessen viel Theer und Gaswasser enthielten.

No. der Probe	schlesische Kohle		Saarkohle	
	titrirt	destillirt	titrirt	destillirt
1	17,0	14,4	12,2	10,6
2	19,0	18,8	14,7	12,9
3	19,0	18,8	13,9	13,5
4	17,8	17,8	12,2	12,4
5	15,8	15,9	10,8	10,8
6	14,1	14,4	9,0	9,2
7	10,4	10,6	6,8	7,0
8	7,7	7,6	4,4	4,6

Die Tabelle gibt zwei Beispiele, bei denen die Differenzen besonders deutlich hervortreten. Die Zahlen bedeuten die Cubikcentimeter Normalsäure, welche vom Ammoniak gesättigt wurden. Es erklärt sich diese Erscheinung zunächst aus der Undeutlichkeit, mit welcher beim directen Titriren der Farbenumschlag erfolgte. Die ersten Proben hatten nämlich alle eine gelbe, mehr oder weniger trübe Farbe. Beim Titriren stellte sich nun, wenn die Säure nahezu gesättigt war, eine starke Trübung ein, welche die Farbenreaction der Rosolsäure verdeckte. Zweitens scheint auch der Umstand dazu beigetragen zu haben, dass in den ersten Proben, welche allein diese Erscheinung zeigen, oft sehr viel Theer sich

angesammelt hatte. Wie es scheint, hielt derselbe einen Theil der Schwefelsäure mechanisch oder chemisch gebunden zurück, so dass in diesem Falle höhere Werthe erhalten wurden. Die Destillation hingegen bot hinreichende Sicherheit und zeigte auch von der dritten Probe an meist eine sehr gute Uebereinstimmung mit den Resultaten der direct titrirten Proben.

In welcher Weise die Versuche ausgeführt wurden, kann am besten an einem Beispiele gezeigt werden. Dasselbe enthält alle bei einem Versuche vorgenommenen Beobachtungen.

Versuchsprotocoll.

Versuch No. I. 150 kg westfälische Kohle. Montag, 12. April 1886.

Ammoniakbestimmung.

Beginn der Destillation 9^h 15′ Ende der Destillation 1^h 5′.

No. der Probe	1. Zeit der Ablesung an der Gasuhr	2. Stand der Gasuhr	3. Gasproduction	4. Zeit des Beginnes der Probenahme mit d. Aspirator	5. Temperatur des aspirirten Gases	6. Temperatur des Gases in der Uhr	Bemerkung
	h min.		cbm	h min.	° C.	° C.	
1	9 15	3172400		9 20	16,0	13,5	Barometer:
2	9 45	3181032	8,632	9 50	17,5	14,2	713 bei 21° C.
3	10 15	3189062	8,030	10 20	20,0	14,8	corrigirt:
4	10 45	3197094	8,032	10 48	20,0	15,0	710,4
5	11 15	3204520	7,426	11 20	20,0	15,4	
6	11 45	3211345	6,825	11 50	20,0	15,8	Temperatur
7	12 15	3217369	6,024	12 20	22,0	16,2	des Ofens:
8	12 45	3221987	4,618	12 50	20,0	16,0	1220—1250
	1 5	3223916	1,929				
			51,516		19,4	15,1	

Die Destillationszeit schloss sich der im Grossbetrieb der Gasanstalt üblichen an, welche 4 Stunden weniger 10 Minuten beträgt. Diese letzteren 10 Minuten sind für das Ziehen und Füllen der Retorten in Abzug gebracht. Für spätere Berechnungen ist, da wo es der Uebersicht wegen nothwendig war, die achte halbe Stunde ergänzt, was unbedenklich geschehen kann, ohne das Resultat wesentlich zu beeinflussen. In der obigen Tabelle enthält die Spalte 1 die Zeiten, zu welchen der Stand der Gasuhr abgelesen wurde; die Ablesungen selbst und die daraus sich ergebenden halbstündlich producirten Gasmengen sind in Spalte 2 und 3 angegeben. Die Spalte 4 enthält die Zeit-

angaben des Beginnes jeder Gasentnahme aus dem Steigrohr mittels der Aspiratoren.

Diese Entnahme der Gasproben erfolgte in folgender Weise: Zwei Aspiratoren, von denen jeder genau 27 l Wasser fasste, waren mit einer Kette über eine Rolle an der Wand aufgehängt. Beide Gefässe waren unten durch einen Gummischlauch mit einander verbunden, so dass der eine, wenn er gefüllt war, nur in die Höhe gezogen zu werden brauchte, um seinen Inhalt in den unten befindlichen leeren Aspirator ablaufen zu lassen, und hiedurch das Ansaugen des Gases zu bewirken. Zu diesem Zwecke wurde sein oberes Ende mit einer Saugleitung in Verbindung gebracht, die nach dem Versuchsofen führte; dort schlossen sich die mit der Normalsäure gefüllten Absorptionsgefässe, die unmittelbar mit dem Steigrohr in Verbindung waren, an. Das abgesaugte Gas gelangte aus der Retorte in das Steigrohr, von da, wie bereits geschildert in ein eingeschraubtes Seitenrohr und in die Absorptionsapparate. Zuerst passirte das Gas einen Glaskolben, der mit einer Absorptionsbirne versehen war und darauf in ein zweites gläsernes Gefäss. Beide zusammen enthielten 30 ccm Normalsäure. Das Gas wurde hier vollständig von Ammoniak befreit und passirte noch ein drittes Gefäss mit Wasser, um die letzten Theile von Theer zu condensiren und ein Verstopfen der Saugleitung zu verhüten. Diese Gruppe von Apparaten wurde alle halbe Stunde bei Beginn jeder Probenahme direct an der Retorte aufgestellt, und nachdem der Aspirator abgelaufen war, wieder entfernt. Letzteres dauerte in der Regel 10 Minuten. Das Gas kam kurz vor seinem Eintritt in den Aspirator in eine Woulf'sche Flasche, in welcher ein Thermometer zur Beobachtung der Temperatur des aspirirten Gases angebracht war. Die Ablesungen geschahen halbstündlich, und finden sich die Zahlen in Spalte 5 des Protokolls. Die Spalte 6 endlich enthält die Ablesungen an einem Thermometer an der Gasuhr. Sowohl die Gasproduction, wie auch das Aspiratorvolumen musste für jeden Versuch auf das Normalvolumen (0 ° und 760 mm) reducirt werden.

Beispiel: In dem angeführten Versuch beträgt die Gasproduction 51,516 cbm, wozu noch die durch den Aspirator abgesaugte Gasmenge zu addiren ist. Die Ablesungen sind gemacht bei 710,4 mm Barometerstand und 15,1 ° C. Hieraus ergibt sich als gesammte Gasmenge $51{,}516 + (8 \times 0{,}027) = 51{,}732$ cbm, reducirt auf 0° und 760 mm: 45,798 cbm.

Die Gasproduction während jeder einzelnen halben Stunde war in Cubikmetern:

Ende der nten halben Stunde	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
abgelesen . .	8,659	8,057	8,059	7,453	6,852	6,051	4,645	1,929
reduzirt . . .	7,66	7,13	7,13	6,60	6,06	5,36	4,12	1,74

In gleicher Weise reducirt gibt das Volumen des Aspirators, welches bei 19,4° C. und 710,4 Barometerstand 27 l betrug, bei 0° und 760 mm: 23,5494 l.

Zur weiteren Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Flüssigkeit in der Vorlage wurde der Inhalt der Gefässe nach der früher beschriebenen Weise im Laboratorium behandelt und das Ammoniak abdestillirt; in der Vorlage waren 20 ccm Normalsäure, welche nach beendeter Destillation zurücktitrirt wurden.

Beispiel: Das Ergebniss der 8 Proben des vorliegenden Versuches war:

	1.	2.	3.
No.	ccm Säure von Ammoniak gesättigt (1 ccm = 0,01541 g N %	in 23,5494 l sind g Ammoniak	in 1 cbm Gas sind g Ammoniak
1	13,5	0,208035	8,834
2	16,3	0,251183	10,666
3	16,4	0,252724	10,732
4	14,1	0,217281	9,227
5	12,0	0,184920	7,853
6	10,4	0,160264	6,805
7	8,4	0,129444	5,497
8	6,6	0,101706	4,319

Die erste Spalte der vorstehenden Tabelle ergibt sich direct aus der Differenz der vorgelegten Menge Normalsäure und der zur Titration verbrauchten Menge Normallauge.

Diese Werthe mit dem Gehalt eines Cubikcentimeters der Säure, deren Titer = 0,01541 war, multiplicirt, liefern die Zahlenwerthe der Spalte 2. Diese Werthe mit 1000 multiplicirt und mit der bei Reduction von 27 l auf 0° und 760 mm gefundenen Zahl: 23,5494 dividirt, gibt den Ammoniakgehalt eines Cubikmeters Gas.

z. B. für Probe 1.

20 ccm Säure vorgelegt
6,5 „ Lauge zurücktitrirt
13,5 ccm Säure sind vom Ammoniak gesättigt.

$$13{,}5 \times 0{,}01541 = 0{,}208035.$$

$$\frac{0{,}208035 \times 1000}{23{,}5494} = 8{,}834 \text{ g } NH_3 \text{ in 1 cbm Gas.}$$

Auf diese Weise wurden für jede Kohlensorte ohne und mit Zusatz von Kalk mindestens je zwei vollständige Versuche ausgeführt und berechnet. Für jeden einzelnen Versuch wurde die Gasausbeute aus 150 kg Kohlen, sowie der Ammoniakgehalt von 1 cbm Gas ermittelt. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate dieser Bestimmungen.

Ammoniakgehalt von 1 cbm Gas ohne und mit Kalk.

nte halbe Stunde	ohne Kalk				mit Kalk			
	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g
I. Westfälische Kohle.								
1	7,66	8,83	8,46	8,06	7,94	9,84	6,26	11,03
2	7,13	10,67	7,04	10,22	6,45	11,83	5,37	12,46
3	7,13	10,73	6,42	9,76	5,90	11,38	5,01	12,26
4	6,60	9,23	5,89	8,45	5,72	10,35	4,83	11,87
5	6,06	7,85	5,63	6,29	5,18	9,77	4,84	10,38
6	5,36	6,81	5,09	5,57	4,82	8,17	4,48	8,95
7	4,12	5,50	4,38	4,65	4,23	6,94	4,48	7,59
8	1,74	4,32	2,17	3,15	2,57	5,79	2,79	6,03
II. Saarkohle.								
1	4,93	6,31	5,77	5,66	5,85	6,97	5,15	8,66
2	5,41	7,17	5,81	8,32	6,20	8,48	5,29	9,25
3	6,03	8,22	5,99	8,52	6,37	8,88	5,46	9,05
4	6,03	7,43	5,63	7,48	6,37	8,15	5,29	8,66
5	5,76	7,43	5,28	6,76	5,85	7,10	5,29	7,87
6	5,42	5,53	4,85	6,11	5,59	6,05	4,98	6,89
7	4,90	5,26	4,49	5,20	5,16	4,60	4,76	5,90
8	2,93	4,41	2,74	4,68	2,81	3,02	3,00	4,85

n^te halbe Stunde	ohne Kalk				mit Kalk			
	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g
	III. Schlesische Kohle.							
1	5,56	9,56	4,77	9,37	5,43	10,29	5,49	10,63
2	5,56	12,48	5,54	11,65	5,96	12,93	6,03	13,19
3	5,73	12,48	5,96	12,99	6,13	12,86	6,46	13,46
4	5,91	11,82	6,05	11,38	6,22	11,61	6,46	11,75
5	5,65	10,56	5,62	9,84	5,87	9,83	6,29	10,57
6	5,47	9,56	6,14	9,17	5,61	7,72	5,85	8,27
7	4,87	7,04	4,33	7,36	4,91	5,67	4,89	6,24
8	2,46	5,05	2,45	5,82	2,82	3,63	2,72	4,79
	IV. Sächsische Kohle.							
1	5,99	2,19	4,97	2,31	5,39	6,08	7,01	3,78
2	5,31	3,91	4,91	3,11	5,72	8,45	6,62	8,13
3	5,38	3,71	5,26	4,89	5,90	8,07	6,35	7,55
4	5,17	4,63	5,35	4,89	5,90	8,19	6,08	7,36
5	5,00	4,11	5,26	3,31	5,54	6,53	5,45	5,89
6	4,82	3,58	5,00	4,76	5,36	5,63	4,82	4,03
7	4,30	2,72	4,65	3,56	4,82	4,23	3,83	3,20
8	2,60	2,58	2,57	2,71	2,57	2,75	1,81	3,07
	V. Böhmische Kohle.							
1	4,92	8,37	4,53	9,28	4,87	8,81	5,12	8,45
2	5,27	10,60	4,70	10,00	5,23	10,71	5,21	10,73
3	5,97	10,60	4,97	10,84	5,49	10,97	5,48	10,86
4	6,14	9,95	5,32	10,71	5,31	9,72	5,65	10,14
5	6,14	8,56	5,49	10,45	5,23	8,62	5,48	9,04
6	5,88	6,92	5,32	8,64	5,05	7,05	5,12	7,33
7	4,31	5,40	4,97	7,66	4,52	5,94	4,16	5,85
8	1,69	4 22	2,85	4,93	2,85	4,51	2,31	4,81
	VI. Englische Kohle.							
1	7,15	6,19	7,08	6,76	8,15	8,00	6,42	10,43
2	6,19	8,84	5,63	8,39	6,16	9,17	5,39	10,76
3	6,01	7,74	5,19	8,60	5,81	9,95	4,87	10,90
4	5,57	7,55	4,93	8,14	5,46	8,72	4,87	10,69
5	5,30	5,94	4,76	8,07	5,37	7,68	4,87	10,23
6	5,30	4,52	4,58	6,93	5,29	6,44	4,79	8,88
7	4,68	3,81	4,06	4,86	4,85	4,75	4,53	8,21
8	2,81	3,81	2,58	4,78	2,98	4,49	3,06	6,86

nte halbe Stunde	ohne Kalk				mit Kalk			
	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g
VII. Plattenkohle.								
1	5,45	5,55	4,78	6,63	4,50	7,93	6,59	7,43
2	5,63	7,18	5,30	7,89	4,77	7,93	6,29	9,29
3	6,50	7,64	5,82	8,69	5,12	9,24	6,29	9,49
4	6,50	8,49	6,17	9,42	5,29	9,37	6,20	8,49
5	6,06	9,27	6,17	8,36	5,47	9,31	5,86	7,56
6	5,28	8,88	5,74	8,76	5,29	8,39	5,60	7,30
7	4,23	5,94	4,78	8,76	4,85	7,80	4,74	6,37
8	1,78	5,35	2,19	5,44	2,92	7,21	2,34	4,25
VIII. Braunkohle.								
1	6,24	2,92			6,32	2,68		
2	6,68	3,76			6,23	3,55		
3	7,73	4,28			7,00	4,36		
4	7,91	4,15			7,34	4,49		
5	7,73	4,85			7,08	4,76		
6	6,24	5,18			5,98	3,82		
7	2,74	3,17			4,70	3,96		
8	1,07	2,98			2,32	3,08		

Es mag in den Tabellen vielleicht auffällig erscheinen, dass die Zahlen zweier Parallelversuche, besonders in der Gasausbeute, hie und da nicht eine vollständige Uebereinstimmung aufweisen. Trotz der sorgfältigsten Ueberwachung und Leitung der Versuche war es nicht immer möglich, auch in einer grösseren Reihe von Versuchen, welche anscheinend unter ganz den gleichen Verhältnissen ausgeführt worden waren, eine völlige Uebereinstimmung zu erzielen. Unvermeidliche geringfügige Factoren, wie z. B. kleine Temperaturschwankungen, die verschiedene Stückgrösse einer und derselben Kohlensorten scheinen die Ursache hievon gewesen zu sein. Auch Verstopfungen in den Röhren und Apparaten gaben hie und da zu Störungen Veranlassung. Wenn ich auf diese Umstände besonders aufmerksam mache, so thue ich es deshalb, um zu verhüten, dass kleine Differenzen in den Resultaten, welche vielleicht noch innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches liegen, anderen wesentlichen Einflüssen, z. B. dem Kalken der Kohle, zugeschrieben würden.

Im Folgenden sind nun die oben aufgeführten Zahlenwerthe benutzt, um die absoluten Ammoniakmengen zu berechnen, welche aus den verschiedenen Kohlensorten gewonnen wurden, und ist ferner angegeben, welchen Einfluss der Kalkzusatz zu der Kohle auf die Höhe der Ammoniakproduction ausübt.

Es sei bemerkt, dass die Zahlen Mittelwerthe aus je zwei übereinstimmenden Versuchen sind, und dass in den Fällen, wo die Gasausbeute in zwei Versuchen etwas differirte, die Ammoniakmenge meist im entgegengesetzten Sinne abwich, so dass die Zahlen für die Ammoniakproduction, welche durch Multipliciren obiger beider Factoren erhalten wurden, stets gut übereinstimmende Resultate lieferten.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe über

Ammoniakproduction ohne und mit Kalk.

Kohlensorte	150 kg Kohle geben NH_3 g		100 kg Kohle geben NH_3 g		Zunahme an NH_3	
	ohne Kalk	mit Kalk	ohne Kalk	mit Kalk	pro 100 kg Kohle g	pro 100 g NH_3 ohne Kalk · g
westfälische Kohle	373	414	248	276	+ 28	+ 11,3
Saarkohle . . .	282	314	188	209	+ 21	+ 11,2
schlesische Kohle	426	447	284	298	+ 14	+ 4,9
sächsische »	141	260	94	173	+ 79	+ 84,0
böhmische »	356	341	237	227	— 10	— 4,2
englische »	283	371	189	247	+ 58	+ 30,7
Plattenkohle . .	331	343	221	229	+ 8	+ 3,6
Braunkohle . .	193	189	129	126	— 3	— 2,3

Die bei der trocknen Destillation untersuchter Kohlensorten ohne Kalk erhaltenen Ammoniakmengen sind, wie man sieht, sehr verschieden, und bewegen sich im Ganzen zwischen 94 und 284 g aus 100 kg Kohle, das ist 0,094 und 0,284 % des Gewichtes der Kohle. Es variiren also die Ammoniakmengen verschiedener Kohlensorten um das Dreifache.

Die Verschiedenheit in den von den einzelnen Kohlen gelieferten Ammoniakmengen, sowie das Verhältniss derselben zu einander wird sich am übersichtlichsten darstellen lassen, wenn wir die höchste Ammoniakmenge, welche bei den schlesischen

Kohlen erreicht worden ist, gleich 100 setzen und die übrigen Productionen in absteigender Reihenfolge in Procenten dieser höchsten Ammoniakproduction ausdrücken.

Die nachfolgende Tabelle gibt in der ersten Zeile die der Haupttabelle S. 45 entnommenen absoluten Ammoniakmengen in Gramm pro 100 kg Kohle, in der zweiten Zeile dieselben in Procenten der höchsten Ammoniakproduction umgerechnet.

Ammoniakproduction ohne Kalk.

Kohlen	schles.	westf.	böhm.	engl.	Saar-	sächs.	Platt.-	Braun-
g Ammoniak aus 100 kg Kohle	284	248	237	189	188	94	221	129
Ammoniakproduction in % der höchsten Production . . .	100%	87%	83%	67%	66%	33%	78%	45%

Die schlesische Kohle hat mit 284 g NH_3 aus 100 kg Kohlen die höchste Ausbeute ohne Kalk ergeben; die ersten 3 Gaskohlen, sowie die Plattenkohlen liefern mehr als 200 g Ammoniak, während die übrigen 4 Sorten diese Höhe nicht mehr erreichen. Die Ausbeute der schlesischen Kohle = 100 gesetzt, ergibt, dass die westfälische und böhmische Kohle mit 87 und 83 % der schlesischen Kohle ziemlich nahe liegen, während die englische und Saarkohle nur 67 und 66 % erreichen, und die sächsische und Falkenauer Braunkohle nicht einmal 50 % der schlesischen Kohle an Ammoniak liefern.

Betrachten wir andererseits die in der Tabelle S. 45 angeführten absoluten Ammoniakmengen, wie sie sich bei der Destillation obiger Kohlen mit Kalk ergaben, so sehen wir, dass der Kalk im Allgemeinen einen sehr verschiedenen, in manchen Fällen einen ganz erheblich günstigen Einfluss auf die Ammoniakmengen ausgeübt hat. Bei der schlesischen, böhmischen und den beiden Zusatzkohlen ist die Einwirkung nur so gering im positiven oder negativen Sinne, dass wir dieselbe als noch innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches liegend annehmen müssen. Eine wenn auch nicht bedeutende Erhöhung der Ausbeute an Ammoniak macht sich bei der westfälischen und der Saarkohle

geltend, bei denen die Zunahme ca. 11 % der Ausbeute ohne Kalk beträgt. Eine auffallende Vermehrung trat bei der sächsischen und englischen Kohle ein; bei ersterer Sorte betrug die Zunahme 84 %, bei letzterer 31 % der Ammoniakmengen, welche ohne Kalk erhalten worden waren. Der Einfluss des Kalkes ist also ebenfalls je nach der Kohlensorte ein ganz verschiedener.

Um die Gesammt-Ammoniakausbeute mit Kalk in gleicher Weise, wie dies ohne Kalk geschah, zu veranschaulichen, ist die folgende Tabelle zusammengestellt.

Ammoniakproduction ohne und mit Kalk.

Kohle	schles.	westf.	böhm.	engl.	Saar-	sächs.	Platt.-	Braun-
1. 100 kg Kohle geben g NH_3								
ohne Kalk .	284	248	237	189	188	94	221	129
mit Kalk .	298	276	227	247	209	173	229	126
2. in Procenten der höchsten Ausbeute.								
ohne Kalk .	100	87	83	67	66	33	78	45
mit Kalk .	100	93	76	83	70	58	77	42

Die absolute Ausbeute ist mit Kalk in den meisten Fällen höher wie ohne Kalk und zwar sinkt dieselbe bei sechs der untersuchten Kohlensorten nicht unter 200 g herab.

Man sieht namentlich aus den angeführten Procentzahlen, wie stark die Ammoniakproduction mit den verschiedenen Kohlensorten schwankt, und wie verschieden auch der Einfluss des Kalkes ist, je nachdem er auf die eine oder die andere Kohle einwirkt.

Das Wesen der Einwirkung des Kalkes auf die Kohlen bei der trocknen Destillation suchten Guéguen et Parent in der früher bereits erwähnten Abhandlung dahin zu erklären, dass sie die Erhöhung der Ammoniakausbeute durch Kalk lediglich der Einwirkung des Hydratwassers desselben auf die Kohle zuschrieben; sie gingen sogar so weit, dass sie sagten, die Höhe der producirten Ammoniakmengen sei direct von der Menge des Wasserdampfes abhängig, der bei der Destillation aus der Kohle entwickelt wird. Nach ihrer Ansicht besteht die Function des Kalkes also nur darin, durch sein Hydratwasser diese Menge Wasserdampf, welche bei der Destillation ausgetrieben wird, zu erhöhen.

Um uns über den Zusammenhang der bei der Destillation entwickelten Wassermengen und der Höhe der Ammoniakproduction Klarheit zu verschaffen, wollen wir die Werthe für beide, wie sie sich aus den Versuchen ergaben, neben einander stellen. Als Maassstab für den entwickelten Wasserdampf werden wir das bei der Condensation des Gases abgeschiedene Wasser annehmen dürfen, welches für jede Kohlensorte durch mehrere Versuche bestimmt wurde.

Ammoniak- und Wasserproduction der Kohlen.

Kohlen:	sächs.	böhm.	Saar-	schles	westf.	engl.	Braun-	Platt.-
100 kg Kohle geben kg Wasser . . .	11,89	9,06	6,90	5,72	4,44	3,33	9,11	6,45
100 kg Kohle geben g NH_3	94	237	188	284	248	189	129	221
NH_3-Zunahme pro 100 kg Kohle durch Kalk; g	+ 79	— 10	+ 21	+ 14	+ 28	+ 58	— 3	+ 8

Vergleichen wir nun die in der zweiten Zeile angeführten Zahlen der Ammoniakproduction, sowie die Zunahme an Ammoniak durch Kalkzusatz in der dritten Zeile mit den producirten Wassermengen, so sieht man sofort, dass die höchste Ammoniakproduction nicht bei derjenigen Kohle stattfand, welche am meisten Wasserdampf entwickelte. Die sächsische Kohle, welche die geringste Ammoniakproduction lieferte, ist sogar in Bezug auf die Gaswasserausbeute die Erste. Es hängt also die Höhe der Ammoniakproduction nicht, wie Guéguen et Parent meinen, von der Menge des von ihnen sog. »Constitutionswassers« der Kohle ab, sondern es scheint gerade im Gegentheil ein hoher Wassergehalt mit einer geringen Ammoniakausbeute Hand in Hand zu gehen. Ebenso ersieht man aus der letzten Tabelle, dass die Einwirkung des Kalkes nicht da am merklichsten war, wo die Kohle an und für sich am wenigsten Wasser lieferte, wo also das Hydratwasser des Kalkes den fehlenden Wasserdampf ersetzt hätte. Dass es nicht das Hydratwasser des Kalkes sein kann, welches die Erhöhung der Ammoniakmenge zur Folge hat, sieht

man an dem Beispiel der sächsischen Kohle, welche an und für sich bei der Destillation schon so viel Wasser entwickelt, dass der kleine Antheil des Hydratwassers dagegen verschwindet. Gerade der Umstand, dass der Kalkzusatz einmal bei der wasserreichen sächsischen und das andere Mal bei der wasserarmen englischen Kohle bedeutende Zunahmen an Ammoniak verursachte, ist der beste Beweis dafür, dass es nicht, oder wenigstens nicht vorwiegend das Hydratwasser des Kalkes ist, welches die Erhöhung der Ammoniakausbeute verursachte.

Worin die Ursache dafür zu suchen sei, dass die Einwirkung des Kalkes in so verschiedenem Maasse erfolgte, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden, jedenfalls darf man aber annehmen, dass die Beschaffenheit des Materials, der Kohle, in erster Linie von Einfluss ist. Welche Factoren hiebei hauptsächlich in Betracht kommen, werden wir sehen, wenn wir uns im Folgenden wieder zur weiteren Verfolgung des Stickstoffgehaltes der Kohle und zu seiner Vertheilung bei der Destillation wenden.

Wir haben den Stickstoff bereits soweit behandelt, als es sich um seine Scheidung in flüchtigen und fixen Stickstoff handelte. Der fixe Stickstoff, welcher in der Coke zurückbleibt geht an und für sich für die Ammoniakbildung verloren, und es soll nun unsere weitere Aufgabe sein, zu ermitteln, wieviel wird von dem Stickstoff als Ammoniak gewonnen?

Ammoniakstickstoff.

Aus der Tabelle S. 45 berechnen sich in einfacher Weise die absoluten Mengen an Stickstoff, welche sich ohne und mit Kalkzusatz aus 100 kg Kohle in der Form von Ammoniak gewinnen lassen.

100 kg Kohlen liefern g Ammoniak-Stickstoff:

Kohlen:	schles.	westf	böhm.	engl.	Saar-	sächs.	Platt.-	Braun-
ohne Kalk .	234	204	195	156	155	77	182	106
mit Kalk .	244	226	186	203	171	142	188	103

Gehen wir, wie bei den früheren Bestimmungen über fixen und flüchtigen Stickstoff nicht von dem Kohlengewichte, sondern von 100 Theilen Stickstoff in der Kohle aus, so erhalten wir den

Ammoniakstickstoff in Procenten des gesammten in der Kohle vorhandenen Stickstoffs, wie folgt:

100 Theile Stickstoff der Kohle liefern Procent Ammoniak-Stickstoff.

Kohlen:	schles.	Saar-	böhm.	westf.	engl.	sächs.	Braun-	Platt.-
ohne Kalk .	17,4	14,8	14,2	13,6	10,8	6,4	20,7	12,4
mit Kalk .	17,9	16,2	13,8	15,2	14,0	11,9	19,9	12,7

Die Menge des Ammoniakstickstoffs ohne Kalk schwankt also zwischen 6,4 und 20,7 % und bewegt sich im Mittel um 14 % des Gesammtstickstoffs der Kohle. Es gehen sonach bei den untersuchten Kohlensorten Stickstoffmengen für die Ammoniakgewinnung verloren, welche in maximo bei den sächsischen Kohlen 93,6 % des Gesammtstickstoffs der Kohle betragen. Die beste Ausnutzung ist bei den Falkenauer Braunkohlen erzielt, bei denen 20,7 % gewonnen wurden und nur 79,3 % verloren gehen; die übrigen Sorten liegen zwischen diesen Grenzen.

Bei Zusatz von 2½ % Kalk ist im Durchschnitt der in Ammoniakstickstoff umgewandelte Theil des Gesammtstickstoffs etwas höher; er schwankt zwischen 11,9 und 19,9 % und beträgt im Mittel 15 % desselben. Bei den sächsischen Kohlen wurde der Ammoniakstickstoff am stärksten vermehrt, indem hier die Zunahme 5,5 % des Gesammtstickstoffs betrug. Unter diesen Umständen gehen also auch bei Kalkzusatz im günstigsten Falle noch 80 % des Stickstoffs der Kohle verloren, und es müsste erst durch weitere Versuche noch erwiesen werden, ob eine erhöhte Gewinnung des Stickstoffs möglich ist, ohne den übrigen, theilweise werthvolleren Producten der Destillation, dem Gase und der Coke Eintrag zu thun.

Die vorliegenden Zahlen zeigen, wie wenig von dem in der Kohle vorhandenen Stickstoff selbst bei erhöhter Ausbeute durch Kalkzusatz als Ammoniak nutzbar gemacht wird. Vergleichen wir das Ergebniss mit früheren Versuchen von Foster und Knublauch, so finden wir gerade in diesem Punkte eine grosse Uebereinstimmung. Für die Menge des aus 100 Theilen Stickstoff der Kohle gewonnenen Ammoniak-Stickstoffs fand Knublauch bei den westfälischen Kohlen 14 %, Foster bei engli-

schen Kohlen 14,5 %; die vorliegenden Versuche gaben im Mittel ebenfalls 14 %. Die Versuche im Grossbetrieb geben also in diesem Punkte eine neue Bestätigung der durch frühere Laboratoriumsversuche gewonnenen Resultate.

Dass die Ausnutzung des Stickstoffs der Kohle zur Ammoniakbildung keine günstigere sein werde, war bereits nach den Stickstoffbestimmungen in der Coke vorauszusehen, welche gezeigt haben, dass bei den Gaskohlen stets mehr als die Hälfte des Gesammtstickstoffs in der Coke zurückbleibt. Ein wesentlich anderes Bild werden wir deshalb erhalten, wenn wir im Folgenden die Frage behandeln, inwieweit sich der flüchtige Stickstoff an der Ammoniakbildung betheiligt.

Ueber die Menge des flüchtigen Stickstoffs haben wir bereits früher Aufschluss gegeben und erübrigt es somit nur noch zu berechnen, wieviel Procente von dem flüchtigen Stickstoff in Ammoniak verwandelt werden. Diese Zahlen lassen sich leicht aus den vorausgehenden Tabellen berechnen und liefern die folgende Zusammenstellung.

Ammoniakstickstoff und flüchtiger Stickstoff.

Kohlen:		Saar-	sächs.	engl.	schles.	westf.	böhm.	Braun-	Platt.-
von 100 Theilen Stickstoff sind flüchtig		20	28	30	31	36	43	56	62
von 100 Theilen flüchtigen N sind Ammoniakstickst.	ohne Kalk	74	23	36	56	46	33	37	20
	mit Kalk	81	43	47	58	42	32	36	20

Es erhellt hieraus, dass die Menge des von 100 Theilen flüchtigen Stickstoffs in Ammoniak verwandelten Stickstoffs durchaus nicht parallel läuft mit der Zu- oder Abnahme des flüchtigen Stickstoffs überhaupt. Die Höhe der Ammoniakbildung hängt also nicht davon ab, wieviel Stickstoff aus der Kohle verflüchtigt wird. Viel eher zeigt sich zwischen der Ammoniakausbeute und dem Stickstoffgehalt der Kohle eine Uebereinstimmung. Man sieht nämlich aus obigen Tabellen, dass, je mehr von dem Gesammtstickstoff bei einer Kohle verflüchtigt wird, ein desto geringerer Antheil desselben wieder in Ammoniak verwandelt wird.

Besonders deutlich tritt dies bei dem Zusatz von Kalk hervor. Während von dem Gesammtstickstoff bei den Saarkohlen nur 20 % verflüchtigt werden, werden von diesem verflüchtigten Stickstoff 81 % in Ammoniak verwandelt; umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Plattenkohlen; bei denselben werden 62 % Stickstoff verflüchtigt, dafür aber von dem verflüchtigten nur 20 % in Ammoniak verwandelt. Dieser Ausgleich hat zur Folge, dass von den Stickstoffmengen, welche in der Kohle vorhanden sind, proportionale Antheile in Ammoniak verwandelt werden, und also die Ammoniakproduction einen gewissen Abhängigkeitsgrad von dem Stickstoffgehalte der Kohle aufweist.

In der That sieht man, dass die Kohlen von niederem Stickstoffgehalt, wozu die sächsische mit 1,20 %, die Saarkohle mit 1,06 %, die Falkenauer Braunkohle mit 0,52 % gehören, auch am wenigsten Ammoniak lieferten, während die stickstoffreichen westfälischen und schlesischen Kohlen auch an der Spitze der Ammoniakproduction stehen. Wir finden diese Wahrnehmung in den früheren Arbeiten bestätigt. Knublauch fand bei den von ihm untersuchten westfälischen Kohlen Ammoniakmengen, welche genau dieselbe absteigende Reihenfolge einhalten, wie der Stickstoffgehalt der zugehörigen Kohlensorten[1]). Dasselbe ist auch bei den von Schmitz untersuchten westfälischen Kohlen der Fall[2]).

Für die Höhe der Ammoniakausbeute ist also zunächst der Stickstoffgehalt der Steinkohle in erster Linie maassgebend.

Die producirte Ammoniakmenge scheint aber auch mit dem Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz zusammenzuhängen, und zwar in der Weise, dass mit steigendem Sauerstoff die Ammoniakmenge abnimmt. Da ferner die Menge der bei der Destillation sich entwickelnden flüchtigen Bestandtheile mit dem Sauerstoff wächst, so folgt hieraus auch, dass die Ammoniakproduction umgekehrt mit steigender Menge der flüchtigen Producte abnehmen muss, d. h. dass die jüngeren Kohlen, welche am meisten flüchtige Substanz und am wenigsten Kohlenstoff besitzen, am wenigsten Ammoniak liefern.

Fassen wir zum Schlusse der Betrachtungen über die Vertheilung des Stickstoffs die durch die Versuche erhaltenen Zahlenwerthe noch einmal zusammen, so erhalten wir folgendes Bild.

1) Siehe Tabelle I S. 10.
2) Siehe Tabelle S. 19.

Gesammt-Vertheilung des Stickstoffs.

Kohlen	westfälische		englische		schlesische		böhmische		sächsische		Saar-		Platten-		Braun-	
	% der Kohle	% des N	% der Kohle	% des N	% der Kohle	% des N	% der Kohle	% des N	% der Kohle	% des N	% der Kohle	% des N	% der Kohle	% des N	% der Kohle	% des N
Stickstoff als Ammmoniak entwickelt.																
ohne Kalk	0,204	13,6	0,156	10,8	0,234	17,4	0,195	14,2	0,077	6,4	0,155	14,8	0,182	12,4	0,106	2,07
mit Kalk	0,226	15,2	0,203	14,0	0,244	17,9	0,186	13,8	0,142	11,9	0,171	16,2	0,188	12,7	0,103	19,9
Stickstoff in der Coke (fixer Stickstoff).																
ohne Kalk	0,96	64,0	1,02	70,0	0,95	69,0	0,77	57,0	0,86	72,0	0,85	80,0	0,56	38,0	0,23	44,0
mit Kalk																
Stickstoff als Rest, unbestimmt.																
ohne Kalk	0,336	22,4	0,274	19,2	0,186	13,6	0,395	28,8	0,263	21,6	0,055	5,2	0.748	49,6	0,184	35,3
mit Kalk	0,314	20,8	0,227	16,0	0,176	13,1	0,404	29,2	0,198	16,1	0,039	3,8	0,742	49,3	0,187	36,1
Summe.																
Gesammt-Stickstoff	1,50	100	1,45	100	1,37	100	1,36	100	1,20	100	1,06	100	1,49	100	0,52	100

Die Stickstoffbestimmungen in der Coke sind nur ohne Kalk ausgeführt, und es bleibt somit die Frage noch offen, ob und wieweit durch den Kalkzusatz die Stickstoffmengen in der Coke verändert werden. Es wurde deshalb auf diese Frage hier nicht näher eingegangen, weil Versuche im Grossen gerade über diesen Punkt wenig Aufschluss geben konnten. Die durch die Wirkung des Kalkes noch in Ammoniak verwandelte Stickstoffmenge ist im Verhältniss zu dem Stickstoffgehalt der Coke so gering, dass hierüber vielleicht nur eingehende Versuche im Kleinen zu Resultaten führen könnten.

Der Stickstoff, welcher als Rest bleibt und nicht näher bestimmt wurde, bewegt sich bei den untersuchten Kohlen zwischen 49,3 % und 3,8 % des Gesammtstickstoffs und zwar überschreitet er bei den Gaskohlen nicht 29,2 %, während die beiden Zusatzkohlen einen sehr grossen Rest ergeben, eine Folge davon, dass die Letzteren einen geringeren Antheil Stickstoff in der Coke zurückhielten, als die Gaskohlen.

Es ist bereits in früheren Arbeiten nachgewiesen, in welcher Form dieser Rest des Stickstoffs bei der Destillation auftritt. Aus den Arbeiten von Knublauch und Foster haben wir gesehen, dass dieser Rest entweder in der Form von Cyanverbindungen, oder in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Theers oder endlich als freier, elementarer Stickstoff im Gas auftritt. Der letztere Theil ist bei weitem der grösste, da wir gesehen haben, dass der in Cyanverbindungen und im Theer enthaltene Stickstoff kaum 3 % des gesammten überschreitet. Die Hauptmenge des als Rest angeführten Stickstoffs ist also in elementarer Form im Gase zu suchen; um ein Bild über diese Mengen zu erhalten ist in der folgenden Tabelle der Stickstoffrest, der sich bei den verschiedenen Kohlensorten ergab, in Volumprocenten des producirten Gases ausgedrückt.

100 Volumina producirtes Gas enthalten Volumina Stickstoff:

Kohlen	westf.	engl.	schles.	böhm.	sächs.	Saar-	Platt.-	Braun-
ohne Kalk .	0,88	0,80	0,68	1,20	0,82	0,16	2,17	0,47
mit Kalk . .	0,93	0,65	0,48	1,25	0,57	0,11	2,15	0,47

Bei Berechnung dieser Tabelle wurde von dem Stickstoffgehalt des Theeres, sowie von den Cyanverbindungen Abstand

genommen, und angenommen, dass der ganze Rest des flüchtigen Stickstoffs als elementarer Stickstoff im Gase sei.

Dieser Rest beträgt, wie man aus der Tabelle sieht, in den meisten Fällen weniger als 1 Volumprocent des Gases, und es lässt sich daraus erkennen, dass dieser Rest durch die Gasanalyse nicht bestimmt werden kann. In den meisten Analysen beträgt der als Rest, nach Bestimmung aller anderen Bestandtheile sich ergebende Stickstoff meist zwischen 1 und 4 Volumprocenten und nicht selten darüber. Berücksichtigt man, dass 4 Volumprocente schon fast soviel Stickstoff sind, als unsere stickstoffreichsten Kohlen überhaupt enthalten, so ergibt sich die Nothwendigkeit, eine weitere Quelle für den Stickstoff anzunehmen, welcher durch die Analyse im Gase gefunden wird. Eine solche bietet sich erstens in der Luft, welche beim Oeffnen der Retorte die Zwischenräume ausfüllt. Diese scheint jedoch nicht die einzige zu sein, da man annehmen muss, dass diese Luftmenge in kurzer Zeit durch das entwickelte Gas aus der Retorte ausgetrieben sein muss. Die Analysen ergaben dagegen in manchen Fällen im Gas, welches in der 16. Viertelstunde der Destillation entnommen war, noch 5 Volumprocente Stickstoff. Man wird also zur Erklärung annehmen müssen, dass von den die Retorte umspülenden zur Heizung dienenden Verbrennungsgasen Stickstoff in die Retorte diffundirt. Es scheint dies um so wahrscheinlicher zu sein, als wir es erstens mit einem porösen, zur Diffusion sehr geeigneten Material zu thun haben, und andererseits die Verbrennungsgase sehr viel (ca. 81 %) Stickstoff enthalten.

Schon im Jahre 1861 wurde von dem französischen Chemiker Saint-Clair-Deville darauf aufmerksam gemacht, dass trotz des Druckes in der Retorte eine Diffusion der Feuergase in die Retorte stattfinde.

Ich wollte diese Erscheinung nur deshalb hier berührt haben, um zu zeigen, dass die Gasanalyse keinen Aufschluss darüber zu geben im Stande ist, wie viel von dem flüchtigen Theil des Stickstoffs, welcher nicht in Ammoniak verwandelt wurde als elementarer Stickstoff in das Gas übergeht.

Nachdem wir nun bisher die Vertheilung des Stickstoffs betrachtet haben, wenden wir uns jetzt zum Verlauf der Ammiakentwicklung während der Destillation.

III. Verlauf der Ammoniakentwicklung.

Um über die Production an Ammoniak während der einzelnen Destillationsperioden ein Bild zu gewinnen, ist es nöthig, von den halbstündigen Ammoniakbestimmungen, welche bereits früher besprochen wurden, auszugehen. Durch Multiplication des Ammoniakgehaltes von 1 cbm Gas mit der entsprechenden halbstündigen Gasproduction wurden die Zahlen erhalten, welche in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind. Diese Werthe sind als Mittel aus je 2 Versuchen sowohl mit als ohne Kalk berechnet.

Um eine bessere Uebersicht über den Verlauf zu geben, sind die in der Tabelle enthaltenen Werthe auf den Tafeln I und Ia für die Destillation ohne und mit Kalkzusatz graphisch aufgetragen und zu Curven vereinigt.

Die Abscissen stellen die Destillationszeit, die Ordinaten die Höhe der Ammoniakproduction in Gramm aus 150 kg Kohlen dar. Von jeder Curve sind 8 Punkte bestimmt.

Halbstündige Am-
in Gramm aus

nte halbe Stunde	westfälische Kohle		Saarkohle		schlesische Kohle		sächsische Kohle	
	ohne Kalk	mit Kalk	ohne Kalk	mit Kalk	ohne Kalk	mit Kalk	ohne Kalk	mit Kalk
1.	67,94	74,07	31,90	42,68	48,90	57,12	12,28	29,65
2.	74,02	71,57	43,60	50,74	66,95	78,24	18,02	51,06
3.	69,60	64,32	50,26	53,02	74,51	82,89	22,85	47,77
4.	55,33	58,32	43,46	48,87	69,32	74,04	25,07	46,55
5.	41,51	50,34	39,29	41,59	57,47	62,05	18,96	34,13
6.	32,42	39,73	29,78	33,91	54,29	45,83	19,53	24,81
7.	21,52	31,66	24,57	25,92	33,09	29,17	14,12	16,30
8.	10,75	23,73	19,30	17,31	19,98	17,43	10,26	9,43
Summe	373	414	282	314	426	447	141	260

Die Curven zeugen deutlich, wie die Ammoniakproduction rasch ansteigt, nach einer bestimmten Zeit ihr Maximum erreicht und dann allmählich abnimmt. Der Verlauf ist abermals bei den verschiedenen Kohlensorten ein sehr verschiedener. Um dies unabhängig von den absoluten Werthen bloss in relativen Zahlen auszudrücken, ist für die Destillation ohne Kalk auf Tafel II die Anordnung derart getroffen, dass die Ammoniakproduction der einzelnen halben Stunden in Procenten der Gesammtproduction aufgezeichnet ist. Hiedurch ist man im Stande zu sehen, wie viel von 100 Theilen Ammoniak in den einzelnen Perioden der Destillation producirt wird, und welche Perioden den grössten Antheil daran nehmen. So sehen wir, dass bei keiner Kohle die Ammoniakentwicklung ihren Höhepunkt vor Ende der zweiten halben Stunde erreicht, und dass diese Culmination bei manchen Sorten erst später eintritt. Die Braunkohle erreicht ihr Maximum am Ende der fünften, die sächsische, böhmische und Plattenkohle am Ende der vierten, die englische und westfälische dagegen schon am Ende der zweiten halben Stunde. Erinnern wir uns an die Gaswassermengen, welche aus diesen Kohlen erhalten

moniakproduction

150 kg Kohlen.

böhmische Kohle		englische Kohle		Plattenkohle		Braunkohle	
ohne Kalk	mit Kalk	ohne Kalk	mit Kalk	ohne Kalk	mit Kalk	ohne Kalk	mit Kalk
41,59	43,12	46,07	66,10	30,18	42,36	18,20	16,95
51,45	55,93	51,01	57,26	41,13	48,09	25,10	22,15
58,59	59,83	45,61	55,47	50,13	53,47	33,06	30,51
59,05	54,50	41,08	49,86	56,63	51,13	32,78	32,97
55,04	47,26	34,93	45,54	53,88	47,60	37,56	33,73
43,32	36,62	27,88	38,28	48,53	42,63	32,35	22,85
30,66	25,59	18,76	33,08	33,49	34,03	8,69	18,60
15,87	17,94	17,24	25,79	16,05	23,25	4,80	10,74
356	341	283	371	331	343	193	189

wurden, so sehen wir, dass gerade diejenigen Kohlen, welche am meisten Wasser bei der Destillation bilden, also die sächsische und die Braunkohle am spätesten, diejenigen, welche am wenigsten Wasser lieferten, nämlich die westfälische und die englische Kohle am frühesten ihren Culminationspunkt erreichen, während die übrigen Kohlensorten zwischen diesen Grenzen liegen.

Es ist bekannt, dass beim Einbringen der Kohlen in die glühende Retorte, zunächst von den Kohlen eine bedeutende Wärmemenge absorbirt, die Retorte also stark abgekühlt wird. Der Umstand, dass die Ammoniakentwicklung langsam ansteigt und erst spät ihren Höhepunkt erreicht, lässt somit schliessen, dass zur Ammoniakbildung eine hohe Temperatur erforderlich ist, höher als z. B. zur Kohlensäurebildung nöthig ist, welche viel rascher ansteigt als das Ammoniak. Man sieht, dass bei steigender Temperatur die producirte Ammoniakmenge anfänglich zunimmt. Es ist anzunehmen, dass bei einer sauerstoffreichen Kohle eine grössere Wassermenge bei Beginn der Destillation in der Retorte auftritt, und dieser Wasserdampf durch die Zersetzung an den glühenden Wänden einen bedeutenden Theil der Wärme bindet und dadurch die Temperatur in der Retorte herabdrückt. Wenn der grösste Theil des Dampfes entwichen ist, wird die Temperatur steigen und somit auch erst später, als bei den wasserarmen Kohlen das Maximum der Ammoniakproduction erreicht werden. Legen wir die Erfahrung zu Grunde, dass die Wassermengen mit dem Sauerstoff zusammenhängen, so können wir auch sagen, dass die sauerstoffreichen Kohlen bei der Destillation erst später ihr Maximum erreichen, als die sauerstoffarmen.

Einen übersichtlichen Vergleich über die Destillation mit und ohne Kalk gibt die Tafel III; es ist hieraus ersichtlich, dass in den meisten Fällen, in welchen die Ammoniakproduction durch Kalk erhöht wurde, nämlich bei der westfälischen, sächsischen und englischen Kohle, dieselbe ihren Höhepunkt viel rascher erreichte, als bei den Versuchen ohne Kalk. Da, wo die Ammoniakausbeute wenig oder gar nicht erhöht wurde, scheint der Kalk nur eine Verschiebung der Verlaufscurve bewirkt zu haben.

Weitere Ergebnisse über den Verlauf der Ammoniakentwicklung lassen sich direct aus den beigefügten Tafeln entnehmen.

Zum Schlusse möge mir gestattet sein in Kürze das Resultat der vorliegenden Arbeit zusammenzufassen.

Zunächst wurde an der Hand einer kritischen Besprechung früherer Abhandlungen dargethan, dass die bis jetzt angestellten Versuche über den Stickstoffgehalt der Steinkohlen und die Ammoniakproduction aus denselben noch verschiedene Seiten unberührt und unentschieden liessen; besonders wurde gezeigt, dass die vorhandenen Untersuchungen sich einerseits auf nur wenige Kohlensorten beschränken, und andererseits in den Angaben über den Stickstoffgehalt von Kohle und Coke grosse Differenzen zu finden sind. Versuche in grösserem Maassstabe über die Ammoniakentwicklung, sowohl im Ganzen, wie in ihrem Verlaufe während der Destillation, waren so gut wie gar nicht vorhanden, und ebenso entbehrten die bisherigen Angaben über den Einfluss von alkalischen Zusätzen zur Erhöhung der Ammoniakausbeute der genaueren experimentellen Grundlage. Diese Punkte bildeten das Thema für die vorliegende Arbeit.

Die nach einer für unsere Zwecke als besonders geeignet befundenen Methode ausgeführten Stickstoffbestimmungen ergaben, dass bei den untersuchten Proben einiger der namhaftesten Gaskohlen der Stickstoffgehalt sich in den Grenzen von 1 bis 1½% der Kohle bewegt und in den Cokesorten nahezu bei allen Proben gleich ist, indem er nur zwischen 1,2 und 1,4% der Coke schwankt. Ausgenommen hievon sind die Zusatzkohlen (Braunkohlen) welche meist einen geringeren Stickstoffgehalt in der Coke aufweisen. Im Allgemeinen zeigte sich, dass der Stickstoffgehalt einer Kohle mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz abnimmt.

Die Grösse der Ammoniakproduction erwies sich je nach der Kohlensorte sehr verschieden; aus 100 kg Kohle wurden zwischen 94 und 284 g Ammoniak gewonnen. Es stellte sich dabei heraus, dass zwar die Vertheilung des Gesammtstickstoffs auf die einzelnen Producte der Destillation, Ammoniak, Cyan, flüchtigen und fixen Stickstoff sehr verschieden ist, dass aber im Allgemeinen die Ammoniakausbeute mit dem Gesammtstickstoff der Kohle steigt und fällt. Der letztere kann jedoch nicht als Maassstab für die zu erwartende Ammoniakmenge dienen. Nach den oben erwähnten

Beziehungen zwischen Stickstoff und Sauerstoffgehalt der Kohlen wird die bei der Destillation entwickelte Ammoniakmenge um so grösser sein, je geringer der Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz. Wenn sich diesen Beziehungen auch die Mehrzahl der vorstehend untersuchten Fälle anschliesst, so haben sich auch Ausnahmen gezeigt, für welche bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden ist.

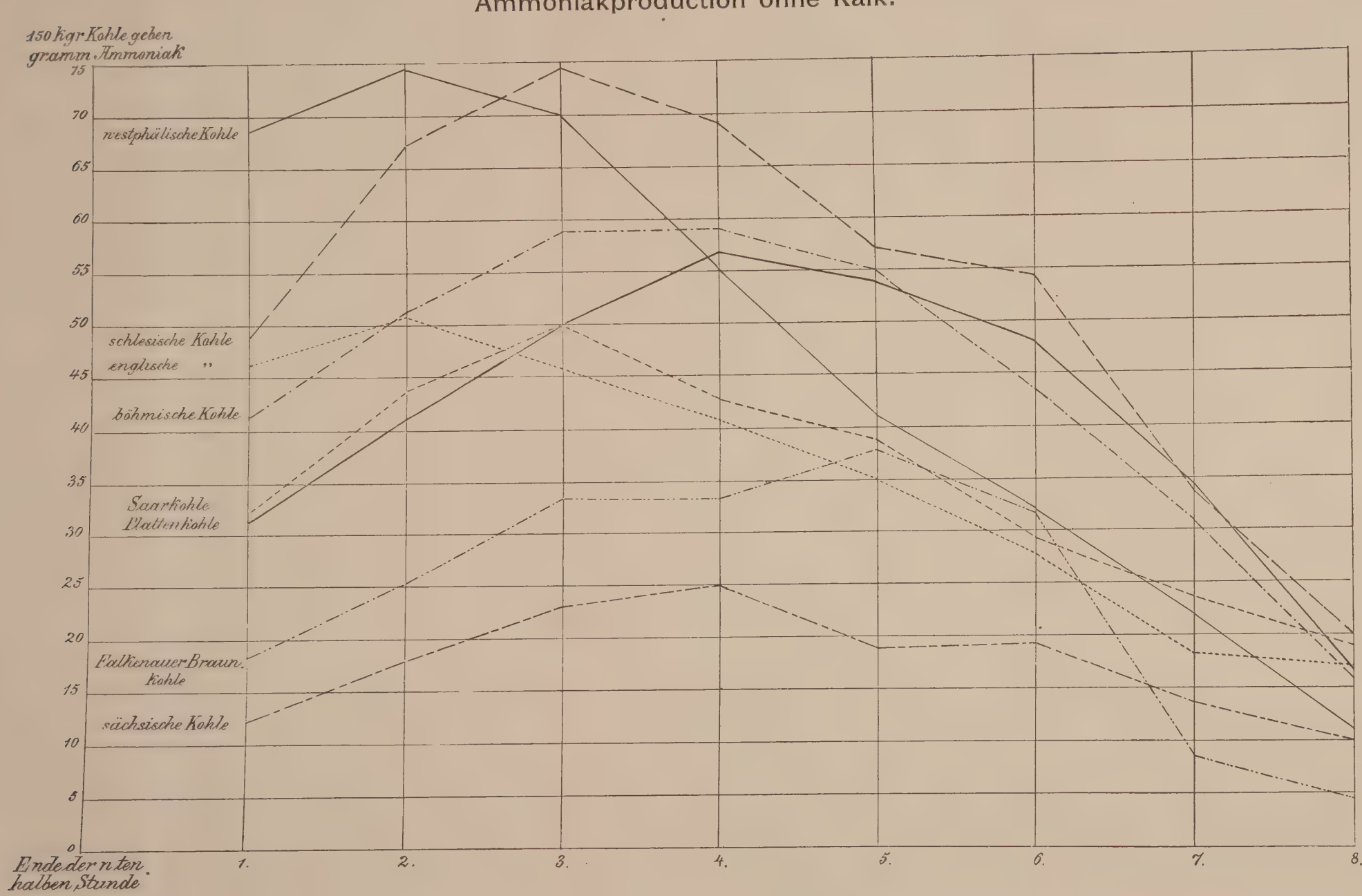
Die Vertheilung des Gesammtstickstoffs der Kohle auf die einzelnen Destillationsproducte hat zu dem Resultate geführt, dass von 100 Theilen Stickstoff im günstigsten Fall 20 %, im Mittel jedoch nur 14 % als Ammoniak gewonnen werden.

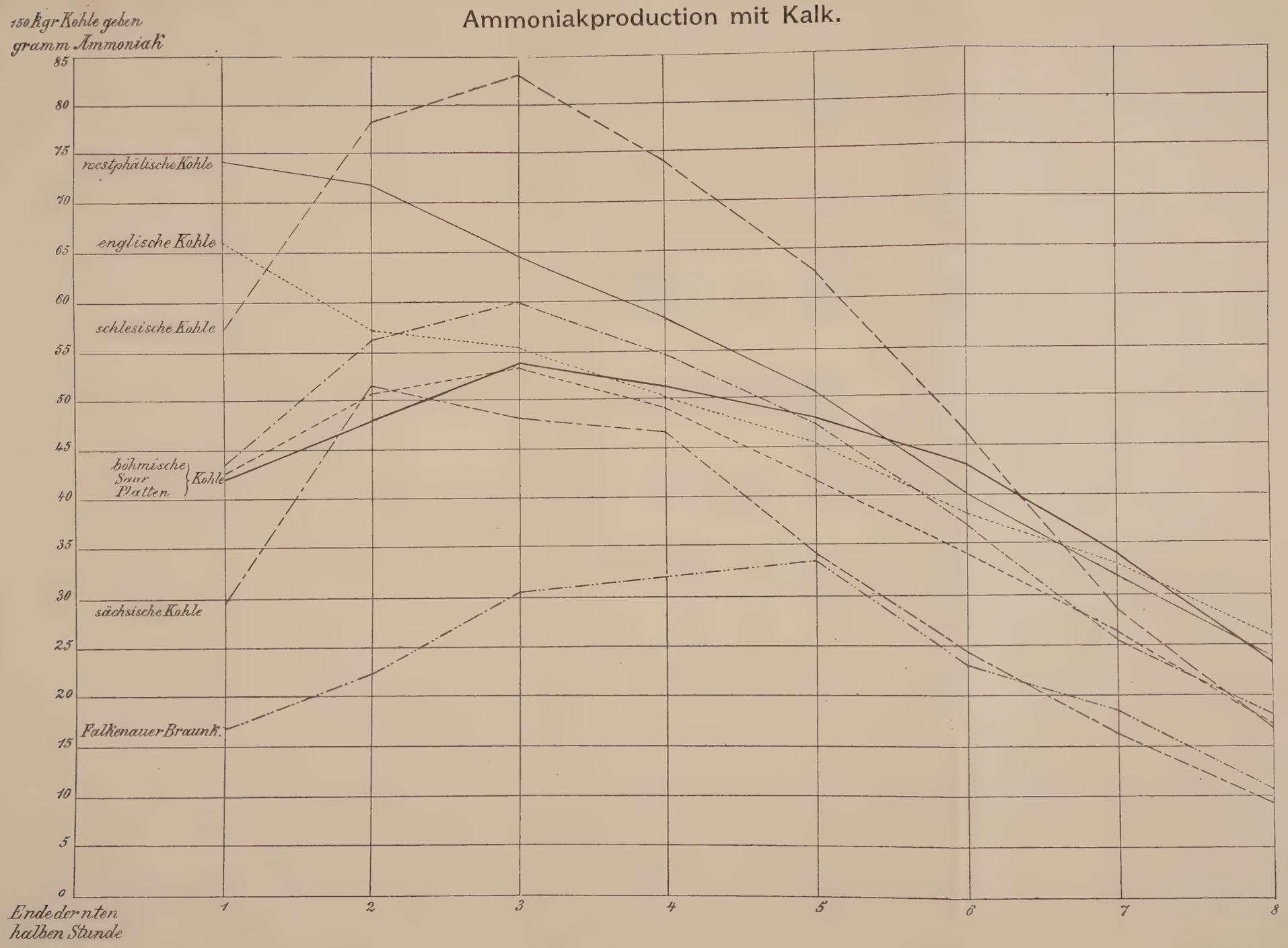
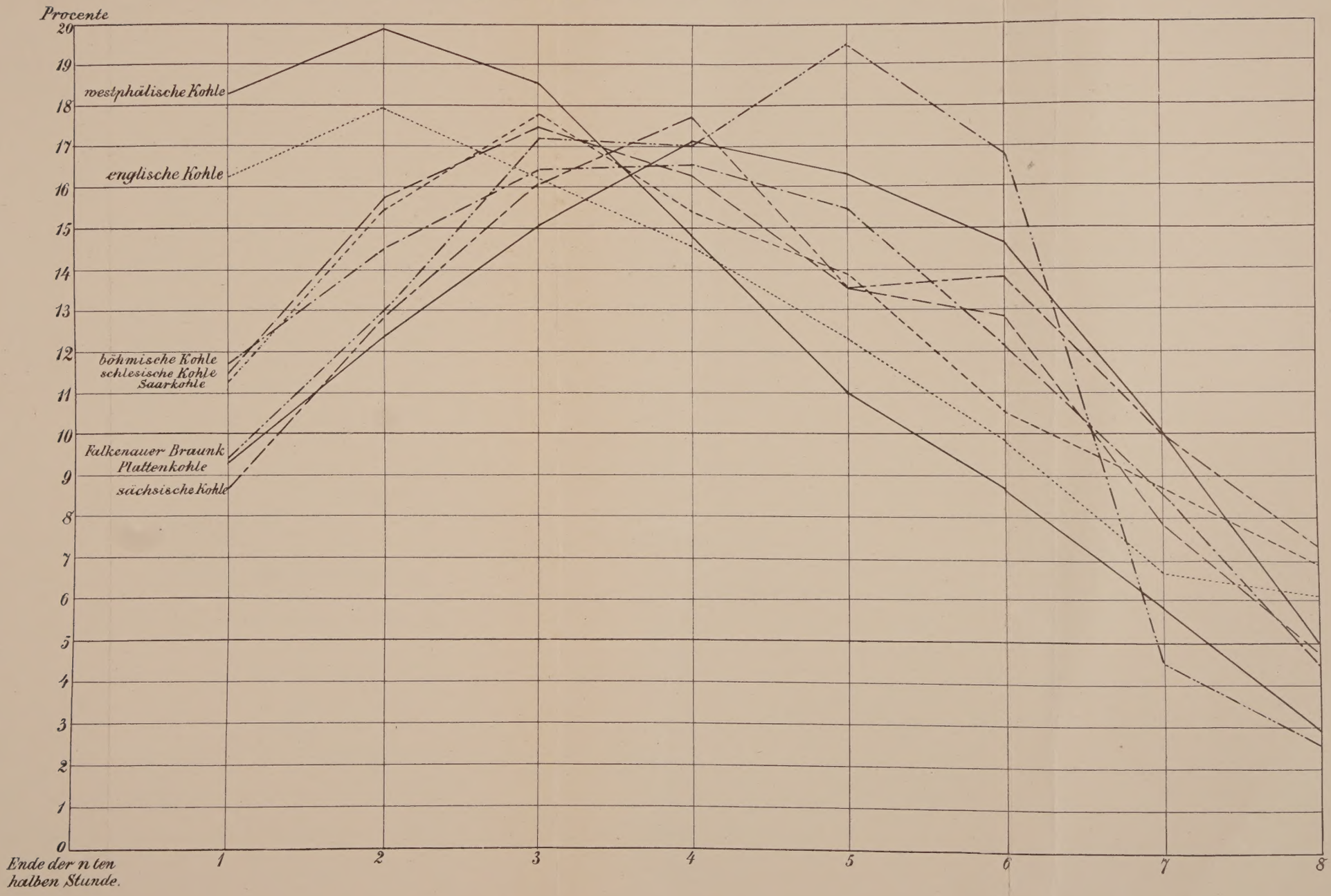
Bei dem Zusatz von 2½ % Kalk zur Kohle wird bei den verschiedenen Sorten die Production von Ammoniak sehr verschieden beeinflusst. Bei einigen Kohlenproben zeigt sich keine oder nur eine geringe Vermehrung, bei anderen fand eine grössere Zunahme statt und stieg dieselbe sogar bis 84 %. Hiebei fand die Vertheilung des Stickstoffs in der Weise statt, dass aus 100 Theilen Gesammtstickstoff im Mittel 15 %, im günstigsten Falle aber auch nur 20 % als Ammoniak gewonnen wurden.

Bezüglich des Verlaufes der Ammoniakabscheidung stellte sich heraus, dass die sauerstoffärmeren Kohlen früher das Maximum erreichen, als die sauerstoffreicheren, und es zeigt sich auch auf dem Gebiete der Ammoniakgewinnung wieder der Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz, welcher schon in mehrfache Beziehung zu dem Wesen der Steinkohle und dem Verhalten bei der Destillation gebracht wurde.

Manche Punkte, welche für die Lösung der Frage der Ammoniakbildung aus den Steinkohlen von Wichtigkeit gewesen wären, wie z. B. der Einfluss der Destillationstemperatur mussten bei der vorstehenden Arbeit unerörtert bleiben, und für manche Erscheinung konnte eine ausreichende Erklärung bisher nicht gefunden werden. Ich hoffe jedoch durch die angestellten Untersuchungen einen Beitrag zur Aufklärung in einer Sache geliefert zu haben, welche sowohl für Wissenschaft, wie für Technik von grossem Interesse ist.

Eugen Schilling.


Ammoniakproduction ohne Kalk.
150 kgr Kohle geben gramm Ammoniak
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
westphälische Kohle
schlesische Kohle
englische "
böhmische Kohle
Saarkohle
Plattenkohle
Falkenauer Braunkohle
sächsische Kohle
Ende der n ten halben Stunde.
1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.


Ammoniakproduction mit Kalk.
150 kgr Kohle geben gramm Ammoniak
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
westphälische Kohle
englische Kohle
schlesische Kohle
böhmische Saar Platten } Kohle
sächsische Kohle
Falkenauer Braunk.
1
2
3
4
5
6
7
8
Ende der nten halben Stunde

Ammoniakentwicklung in Procenten der Gesammt-Ammoniakproduction.